

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR
RAPHAËLLE VALLERAND

ADSORPTION D'ACIDE POLYGALACTURONIQUE ET D'ACIDE ABIÉTIQUE
SUR DES SILICES MODIFIÉES, DE L'ALUMINE ET DES RÉSINES
ÉCHANGEUSES D'IONS

MARS 2010

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Avant-propos

Deux poudres de silice cationisées, une poudre d'alumine et quatre résines échangeuses d'ions ont été testées pour l'adsorption de contaminants présents dans les eaux blanches des machines à papier. Deux contaminants modèles ont été choisis, l'acide polygalacturonique représentant les substances dissoutes et l'acide abiétique les substances colloïdales. Les sept adsorbants choisis ont une variété de caractéristiques : différents groupements fonctionnels (amine primaire, alumine, ammonium, amine tertiaire), différentes porosités (micropores/macropores), différentes matrices (silice, alumine, styrène-divinylbenzène, acrylique) et différentes tailles. Pour chacun de ces substrats, l'adsorption des contaminants a été vérifiée dans différentes conditions de température, de concentration en sel et de pH. L'objectif du projet était de cibler quels types de surface sont les plus compatibles avec les contaminants. Il s'agissait aussi d'évaluer les mécanismes d'adsorption et de diffusion des contaminants par l'étude des isothermes et des cinétiques à l'aide de modèles reconnus.

Mars 2010

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier mon directeur de recherche, Dr Claude Daneault, ainsi que mon codirecteur, Dr Bruno Chabot, pour leur disponibilité, leur soutien et leurs conseils qui m'ont grandement aidée dans la poursuite de mes travaux.

Je tiens aussi à remercier mes collègues du Centre Intégré en Pâtes et Papiers (CIPP), en particulier les membres du groupe de recherche sur l'adsorption, qui ont apporté des idées intéressantes tout au long de ma maîtrise. Merci aussi à Dre Agnès Lejeune pour les photos au MEB et à Michel Paquin pour la formation sur le COT.

Je remercie aussi du fond du cœur mon conjoint, Robert Guimond, qui m'a appuyée, accompagnée, et avec qui j'ai pu partager la ribambelle d'émotions que j'ai ressenties durant ces deux années. De même, je remercie ma famille qui m'a toujours encouragée dans la poursuite de mes études et dans le développement de mes aptitudes.

Je remercie finalement l'entreprise Silicycle de Québec pour avoir gracieusement fourni les poudres de silice utilisées, ainsi que pour leurs conseils par rapport à ces dernières.

Le financement de ces travaux a été assuré par le Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie (CRSNG) ainsi que la Chaire de recherche sur la fabrication de papiers à valeur ajoutée.

Mars 2010

Résumé

La recirculation poussée des eaux blanches dans les industries papetières est une voie d'avenir afin de réduire la consommation d'eau de ces dernières. Cependant, la fermeture des circuits d'eau blanche amène l'accumulation de matières dissoutes et colloïdales (MDC) nuisibles, dont plusieurs sont anioniques. La solution proposée pour retirer les MDC des circuits d'eau consiste à les adsorber sur un support contenant des groupements cationiques. L'adsorption en milieu liquide est un phénomène complexe qui dépend de plusieurs facteurs, certains relatifs à l'adsorbat (taille, charge), d'autres à la solution (pH, concentration en sel, température) et d'autres encore à l'adsorbant (porosité, taille, groupements fonctionnels, matrice). Afin de vérifier l'influence de ces différents facteurs, sept adsorbants comprenant différentes caractéristiques ont été testés pour l'adsorption en mode discontinu de deux contaminants modèles. L'acide polygalacturonique (PGA) représentait les substances dissoutes et l'acide abiétique les substances colloïdales. Les adsorbants testés consistaient en deux poudres de silice modifiées (Sil-Amine-1 et Sil-Amine-4) comprenant respectivement des groupements amine primaire et ammonium, une poudre d'alumine et quatre résines échangeuses d'ions : IRA67 (gel, amine tertiaire), IRA402 (gel, ammonium), Dowex MSA (macroporeuse, ammonium) et Dowex WBA (macroporeuse, amine tertiaire). Les isothermes et les cinétiques d'adsorption ont été tracées et interprétées selon différents modèles reconnus afin de décrire le déroulement de l'adsorption. De plus, l'adsorption a été testée à différents pH, concentrations en NaCl et températures afin d'en déduire le mécanisme.

Les résultats ont révélé qu'à un pH de 5,5, le PGA avait une taille d'environ 10 nm. Cela ne lui permettait pas de pénétrer dans les micropores des silices et de l'alumine. Par contre, la molécule pouvait diffuser dans les macropores des résines ainsi que dans les micropores de l'IRA67, qui possède une matrice d'acrylique souple. Quant à l'acide abiétique, la grande taille de ses colloïdes (130 nm) ne lui permettait pas de diffuser dans les pores et seule la surface externe des adsorbants était utilisée.

Tous les adsorbants testés pouvaient adsorber le PGA, les deux plus efficaces étant la résine microporeuse IRA67, ayant une matrice d'acrylique ($19 \pm 3,5$ mgPGA/g après 15 minutes), ainsi que la résine macroporeuse Dowex MSA, comprenant des groupements amine quaternaire (12 ± 2 mgPGA/g). L'efficacité des différents adsorbants dépendait des conditions de pH, de température et de concentration en NaCl. De façon générale, dans des conditions favorisant les interactions ioniques (pH élevé et concentration en NaCl basse), les groupements ammonium étaient plus efficaces, atteignant 38 mgPGA/g pour la Sil-Amine-4. Par contre, dans des conditions favorisant les liens H (pH bas et concentration en NaCl élevée), l'alumine (11 mgPGA/g) et la Sil-Amine-1 (40 mgPGA/g) étaient plus efficaces. Les conditions de pH et de concentration en NaCl semblaient avoir moins d'impact dans les cas où on observait une diffusion intraparticulaire du PGA, la température étant le seul facteur influençant l'adsorption. Une hausse de la température provoquait en effet une meilleure diffusion dans le film externe et dans les macropores.

L'adsorption des colloïdes d'acide abiétique semblait quant à elle moins dépendante des caractéristiques chimiques des adsorbants que de la flexibilité de leur surface. En effet, la résine Dowex MSA, qui aurait dû avoir une bonne affinité avec l'acide abiétique, était inefficace. Par contre, la résine IRA67, dont la matrice d'acrylique souple et déformable amenait une grande surface de contact avec les colloïdes d'AA, pouvait en adsorber 45 ± 7 mgAA/g. L'adsorption des colloïdes d'acide abiétique semblait donc être due à l'adhésion, ou « tackiness ».

Les résultats ont aussi montré que les matrices inorganiques de silice étaient susceptibles à l'érosion dans les milieux où il y a beaucoup de friction. Cela amenait la perte de 49 ± 2 % des groupements fonctionnels sur la Sil-Amine-4 et 26 ± 1 % sur la Sil-Amine-1, après 315 minutes en solution aqueuse. Ceci pourrait être dû à la dissolution rapide de la silice suite à l'érosion, ou encore à la formation de particules de silice fonctionnalisée de diamètre inférieur à 5 μm , qui n'auraient donc pas été retirées par la filtration avant dosage.

Mots Clés

Adsorption; Amine primaire; Amine tertiaire; Ammonium, Résine échangeuse d'ions; Silice modifiée; Alumine; Isotherme; Cinétique; Porosité; Matrice; Acide polygalacturonique; Acide abiétique; Matières dissoutes et colloïdales.

Table des matières

Avant-propos.....	ii
Remerciements.....	iii
Résumé.....	iv
Liste des figures	x
Liste des tableaux.....	xii
Liste des équations	xiv
Liste des abréviations.....	xv
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 Contexte.....	1
1.2 Utilisation de l'eau dans l'industrie papetière	4
1.3 Fermeture des circuits d'eau	5
1.4 Retrait des MDC de l'eau blanche.....	8
1.5 Objectifs du projet	9
Chapitre 2 - Revue de littérature	11
2.1 Matières dissoutes et colloïdales.....	11
2.1.1 Provenance des MDC	11
2.1.2 Nature et quantité des MDC dans l'eau blanche	12
2.1.3 Problèmes causés par les MDC	14
2.1.4 Contaminants modèles.....	15
2.2 Technologies de traitement existantes	17
2.2.1 Procédés physico-chimiques.....	17
2.2.2 Technologies biologiques	21
2.3 Adsorption	24

2.3.1	Mécanismes	24
2.3.2	Isothermes.....	25
2.3.3	Cinétiques	29
2.3.4	Adsorbants	30
Chapitre 3 - Méthodologie		34
3.1	Préparation et caractérisation des solutions de contaminants.....	34
3.1.1	Acide polygalacturonique.....	34
3.1.2	Acide abiétique	34
3.2	Adsorption du PGA sur les silices	35
3.2.1	Mesure de l'adsorption du PGA et de la perte des groupements fonctionnels.....	36
3.2.2	Isothermes et cinétiques d'adsorption	37
3.2.3	Influence du pH, de la température et de la concentration en NaCl.....	37
3.2.4	Influence de l'agitation sur la perte des groupements fonctionnels.....	38
3.3	Adsorption du PGA sur l'alumine	39
3.4	Adsorption et désorption du PGA sur les résines échangeuses d'ions	40
3.4.1	Isothermes et cinétiques d'adsorption	41
3.4.2	Influence du pH, de la température et de la concentration en NaCl.....	41
3.4.3	Désorption du PGA.....	42
3.5	Adsorption de l'acide abiétique sur les résines échangeuses d'ions.....	42
3.5.1	Mesure de l'adsorption de l'acide abiétique	43
3.6	Traitement mathématique des résultats.....	43
Chapitre 4 - Résultats et discussion		45
4.1	Caractérisation des contaminants.....	45
4.1.1	Acide polygalacturonique.....	45
4.1.2	Acide abiétique	46
4.2	Adsorption sur les silices	50
4.2.1	Isothermes.....	50
4.2.2	Cinétiques	53

4.2.3	Influence du pH, de la température et de la concentration en NaCl sur l'adsorption.....	55
4.2.4	Perte des groupements fonctionnels	57
4.3	Adsorption sur l'alumine	63
4.4	Adsorption sur les résines échangeuses d'ions	67
4.4.1	Adsorption de PGA.....	67
4.4.2	Influence du ratio résine/solution	80
4.4.3	Désorption du PGA.....	82
4.4.4	Adsorption d'acide abiétique	82
4.5	Comparaison des adsorbants.....	89
	Conclusion	93
	Bibliographie.....	96
	Annexe I : Résultats du plan de screening.....	110

Liste des figures

Figure	Page
1.1 Formation de liens hydrogène dans le papier	4
1.2 Augmentation de la demande chimique en oxygène (DCO) de l'effluent avec la réduction de la consommation d'eau	7
2.1 Acide polygalacturonique	15
2.2 Acide abiétique	17
2.3 Modification par silanisation avec un organosilane.....	31
3.1 Potentiel zêta d'un colloïde.....	35
3.2 Poudres de silices Sil-Amine-1 et Sil-Amine-4	36
4.1 Distribution de la taille des colloïdes d'acide abiétique à pH 5,5.....	46
4.2 Diminution du potentiel zêta des colloïdes d'acide abiétique avec le pH 47	
4.3 Diminution de la taille des colloïdes d'acide abiétique avec le pH	48
4.4 Distribution de la taille des colloïdes d'acide abiétique à pH 7.....	48
4.5 Variation de la taille des colloïdes d'acide abiétique avec la température à pH 5,5.....	49
4.6 Isothermes d'adsorption du PGA sur les poudres de silice Sil-Amine-4 et Sil-Amine-1	51
4.7 Cinétiques d'adsorption du PGA sur les poudres de silice Sil-Amine-4 et Sil-Amine-1	54
4.8 Augmentation du pourcentage de groupements fonctionnels perdus avec le temps par les silices Sil-Amine-4 et Sil-Amine-1	59
4.9 Hausse de la perte des groupements fonctionnels avec l'agitation.....	62
4.10 Microscopies électroniques des silices après agitation.....	63
4.11 Isotherme d'adsorption du PGA sur l'alumine	64
4.12 Cinétique d'adsorption du PGA sur l'alumine.....	65
4.13 Isothermes d'adsorption du PGA sur les résines IRA-67, Dowex MSA, IRA402 et Dowex WBA	68
4.14 Cinétiques d'adsorption du PGA sur les résines IRA67 et Dowex MSA.....	72

4.15	Cinétique d'adsorption du PGA sur la résine IRA67 – Inadéquation du modèle Weber-Morris pour les temps courts.....	74
4.16	Cinétique d'adsorption du PGA sur la résine IRA67 – Mélange second ordre et Weber-Morris	75
4.17	Différents modes de transport intraparticulaire	76
4.18	Cinétiques d'adsorption du PGA sur la résine IRA67 à des températures de 25°C et 55°C	79
4.19	Isothermes d'adsorption du PGA sur la résine IRA67 à des températures de 25°C et 55°C	80
4.20	Influence de la quantité de résine sur le pourcentage d'enlèvement du PGA et la quantité adsorbée en mgPGA/gRésine.....	81
4.21	Cycles d'adsorption et de désorption du PGA sur la résine IRA67.....	82
4.22	Isothermes d'adsorption de l'acide abiétique sur la résine IRA67 à pH 7 et pH 5,5.....	83
4.23	Interactions ion-dipôle	86
4.24	Cinétique d'adsorption de l'acide abiétique sur la résine IRA67	87
4.25	Hausse de l'adsorption d'acide abiétique sur la résine IRA67 avec la température	88
4.26	Comparaison des capacités d'enlèvement des différents adsorbants.....	90
4.27	Comparaison des capacités d'enlèvement des différents adsorbants en mgPGA/m ²	92

Liste des tableaux

Tableau	Page
1.1 Normes provinciales pour les effluents	3
2.1 MDC relâchées par différents types de pâte	11
2.2 Composition chimique d'une eau blanche modèle	13
2.3 Distribution des MDC dans l'eau blanche	13
2.4 Classification des isothermes.....	26
3.1 Propriétés des poudres de silice modifiées	36
3.2 Plan factoriel fractionnaire réalisé – Silices	38
3.3 Plan factoriel fractionnaire réalisé – Alumine	40
3.4 Propriétés des résines échangeuses d'ions utilisées.....	40
3.5 Plan factoriel fractionnaire réalisé – Résines échangeuses d'ions.....	42
4.1 Paramètres des modèles d'isothermes – PGA sur Sil-Amine-1	52
4.2 Paramètres des modèles d'isothermes – PGA sur Sil-Amine-4	52
4.3 Paramètres des modèles de cinétiques – PGA sur silices	54
4.4 Résultats du plan expérimental – Silices : Adsorption	55
4.5 Modélisation de l'adsorption – Silices	56
4.6 Résultats du plan expérimental – Silices : Perte des groupements fonctionnels.....	59
4.7 Modélisation du pourcentage de groupements fonctionnels perdus – Silices.....	60
4.8 Paramètres des modèles d'isothermes – PGA sur alumine	64
4.9 Paramètres des modèles de cinétiques – PGA sur alumine	65
4.10 Résultats du plan expérimental - Alumine.....	66
4.11 Modélisation de l'adsorption - Alumine.....	66
4.12 Paramètres des modèles d'isothermes – PGA sur résines	69
4.13 Paramètres des modèles de cinétiques – PGA sur résines	73
4.14 Paramètres du mélange des modèles second ordre et Weber-Morris – PGA sur IRA67.....	74
4.15 Résultats du plan expérimental - Résines	77

4.16	Modélisation de l'adsorption - Résines.....	78
4.17	Paramètres des cinétiques selon la température – PGA sur IRA67	79
4.18	Paramètres des isothermes selon la température – PGA sur IRA67	80
4.19	Paramètres des modèles d'isothermes – Acide abiétique sur IRA67	85
4.20	Paramètres des modèles de cinétiques – Acide abiétique sur IRA67	87
4.21	Surface spécifique externe des adsorbants.....	91

Liste des équations

$q_e = \frac{k_L C_e}{1 + a_L C_e}$	Eq. 2.1 27
$q_e = a_F C_e^{b_F}$	Eq. 2.2 28
$q_e = \frac{k_{LF} C_e^{b_{LF}}}{1 + a_{LF} C_e^{b_{LF}}}$	Eq. 2.3 28
$q_e = \frac{k_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta}$	Eq. 2.4 28
$q_e = \frac{k_T C_e}{[\alpha_T + C_e^T]^{1/T}}$	Eq. 2.5 29
$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	Eq. 2.6 29
$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	Eq. 2.7 29
$q = q_e - \frac{q_e}{e^{k_1 t}}$	Eq. 2.8 30
$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	Eq. 2.9 30
$q_t = k_i(t^{0,5} + C)$	Eq. 2.10 30
$-\frac{dN}{dt} = \frac{4kTN^2}{3\mu}$	Eq. 4.1 49
$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{2Z^2 e^2 n_0}}$	Eq. 4.2 50

Liste des abréviations

AA	Acide abiétique
ADN	Acide désoxyribonucléique
AGR	Acides gras et résiniques
DBO	Demande biologique en oxygène
DCO	Demande chimique en oxygène
DVB	Divinylbenzène
COHA	Composés organiques halogénés adsorbables
COT	Carbone organique total
DP	Degré de polymérisation
ESSE	Études de suivi des effets environnementaux
MDC	Matières dissoutes et colloïdales
MDDEP	Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs
MES	Matières en suspension
MF	Microfiltration
MR	Macroréticulaire
NF	Nanofiltration
OI	Osmose inverse
PAM	Polyacrylamide
PGA	Acide polygalacturonique
Poly-DADMAC	Chlorure de poly (diallyldiméthylammonium)
PTM	Pâte thermo-mécanique
REQM	Racine de l'erreur quadratique moyenne
RPM	Rotation par minute
SCR	Somme des carrés résiduels
MEB	Microscopie électronique à balayage
Sil-Amine-1	Silice avec groupement amine primaire
Sil-Amine-4	Silice avec groupement amine quaternaire
tsa	Tonnes de production à une teneur en eau de 10 %
UF	Ultrafiltration
UTa	Unité toxique aigüe

Chapitre 1 - Introduction

1.1 Contexte

Depuis la fin du siècle dernier, les préoccupations d'ordre environnemental reliées à l'industrie papetière sont de plus en plus importantes. Entre autres, on déplore la quantité considérable d'eau fraîche utilisée pour la production du papier, ainsi que la quantité d'effluents produits. En effet, l'industrie papetière est le secteur manufacturier où la consommation d'eau est la plus importante, utilisant à elle seule 33,4 % de l'eau prélevée à des fins industrielles [1]. L'American Forest & Paper Association a d'ailleurs identifié la réduction des effluents comme l'un des cinq points prioritaires à améliorer d'ici 2020 concernant l'environnement, avec un objectif global de 75 % [2]. L'impact positif qui en résulterait y est qualifié d'élevé. L'industrie cherche donc à réduire sa consommation d'eau fraîche et sa production d'effluents en fermant progressivement les circuits d'eau blanche. À ce sujet, d'importants progrès ont déjà été faits dans les usines québécoises, où la consommation d'eau a été réduite de 48,2 % entre 1981 et 2006, malgré une augmentation de la production de 28 % [3]. On utilisait donc en 2007 une moyenne de 48,9 m³ d'eau par tonne de papier produit [3].

Plusieurs raisons peuvent pousser une usine vers la fermeture des circuits d'eau. Wohlgemuth et al. [4] en ont exposé quelques-unes :

- les coûts de traitement des effluents qui augmentent, en raison des réglementations plus sévères;
- l'approvisionnement en eau limité, surtout dans les régions urbaines;
- la compétition au niveau environnemental entre les industries;
- les incitatifs gouvernementaux;
- les efforts de conservation d'énergie.

En effet, les usines de pâtes et papiers au Québec doivent respecter des normes de plus en plus sévères. Au fédéral, les usines sont soumises au *Règlement sur les effluents des*

fabriques de pâtes et papiers (Loi sur les pêches), qui établit des normes de demande biologique en oxygène (DBO), de matières en suspension (MES) et de létalité aiguë sur la truite arc-en-ciel. De plus, ce règlement inclut un programme d'études de suivi des effets sur l'environnement (ESEE), qui vise à vérifier l'impact des effluents sur le milieu récepteur [5]. L'usine est responsable de mettre en œuvre son ESEE, qui comprend l'étude des poissons, des invertébrés benthiques et des dioxines et furannes dans les tissus des poissons, l'évaluation de la toxicité sublétales de l'effluent, ainsi qu'une mesure de la qualité de l'eau et des sédiments. La législation fédérale comprend aussi le *Règlement sur les dioxines et furannes chlorés dans les effluents des fabriques de pâtes et papiers* et le *Règlement sur les additifs antimousse et les copeaux de bois utilisés dans les fabriques de pâtes et papiers* (Loi canadienne sur la protection de l'environnement) [6]. Du côté provincial, les usines québécoises sont soumises au *Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers* (Loi sur la qualité de l'environnement), adopté en 1979 et révisé en 1992 [3]. Les normes sont différentes selon que l'usine est considérée existante (construite avant 1992) ou nouvelle. Le tableau 1.1 présente les normes associées aux usines existantes. Les normes de MES et de DBO_5 y sont exprimées en kg par tonne de production. Pour ce qui est de la limite moyenne, il s'agit de la moyenne quotidienne sur les 30 derniers jours. La demande chimique en oxygène (DCO), les métaux (aluminium, cuivre, plomb, zinc et nickel) et les acides gras et résiniques (AGR) doivent aussi être mesurés mensuellement. De plus, les papeteries qui blanchissent la pâte à l'aide de produits chlorés doivent mesurer les composés organiques halogénés adsorbables (COHA). Finalement, depuis 1993, les fabriques de pâtes et papiers doivent aussi obtenir une Attestation d'assainissement, un permis environnemental qui édicte les conditions d'exploitation, valide pour 5 ans [3]. Toute cette réglementation représente une contrainte importante lors du rejet des effluents, le volume de ces derniers pouvant être réduits en les réutilisant à l'intérieur de l'usine.

L'approvisionnement en eau limité est une autre raison principale pouvant pousser les industries à en réduire leur consommation. En effet, l'augmentation de la population et les changements climatiques font de l'eau une ressource qui est de plus en plus menacée. Bien que le Canada soit l'un des pays qui possèdent la plus grande ressource en eau, on y observe aussi l'une des plus grandes consommations d'eau par personne

[7]. De plus, la grande densité de population au sud de la province accroît la demande à cet endroit, alors que la plupart des cours d'eau coulent vers le nord [7]. Cela amène donc un écart important entre les secteurs où la demande est forte et ceux où l'eau douce est disponible.

Tableau 1.1 Normes provinciales pour les effluents

Paramètre	Norme	Fréquence d'évaluation
MES quotidien	< 16 kg/tsa	quotidien
MES moyen	< 8 kg/tsa	N/A
DBO ₅ quotidien	<8 kg/tsa	quotidien
DBO ₅ moyen	< 5 kg/tsa	N/A
pH	6-9,5	continu
Température	< 65°C	continu
Toxicité aiguë	< 1 UTa	mensuel
Hydrocarbures	< 2 mg/L	hebdomadaire

Nota : tsa : tonne métrique de production à une teneur en eau de 10 %

Uta : unité toxique aigüe

Cette eau doit être partagée parmi différents usages, qui sont en ordre décroissant la production d'énergie thermique, l'usage industriel, l'usage municipal, l'agriculture et les mines [7]. Les problèmes de partage de la ressource hydrique sont donc fréquents, surtout en milieu urbain. Par exemple, les industries consommant le plus d'eau se trouvent majoritairement dans le bassin du Saint-Laurent et des Grands Lacs. À cet endroit, on retrouve donc une eau de moins bonne qualité et dont la quantité est plus restreinte, attribuable principalement aux industries, mais aussi aux usages municipaux. Cela augmente le coût de l'eau pour les industries et oblige les municipalités à trouver de nouvelles sources d'approvisionnement. En effet, 26 % des municipalités ont éprouvé des pénuries d'eau au Canada entre 1994 et 1999, en raison de sécheresses, de problèmes d'infrastructures ou d'une consommation accrue d'eau [7]. Afin de réduire

l'impact négatif des industries sur le partage de la ressource hydrique, Environnement Canada a suggéré en 2004 de fixer un prix à l'eau, ainsi que de revoir ses méthodes d'allocation [7]. Il est donc probable que dans un avenir rapproché, l'approvisionnement en eau devienne plus difficile et coûteux pour les industries papetières, augmentant ainsi l'importance de réduire sa consommation.

1.2 Utilisation de l'eau dans l'industrie papetière

L'eau est un composant primordial dans l'industrie papetière. En effet, le procédé de fabrication du papier se produit en milieu aqueux (voir Figure 1.1). Les attractions polaires lient les molécules d'eau entre elles et avec les groupements hydroxyles en surface des fibres (A). Lors du séchage, ces groupements hydroxyles sont amenés à former des liens hydrogène, ce qui confère sa force à la feuille (C). Il est donc nécessaire d'avoir une quantité d'eau suffisante pour y disperser les fibres.

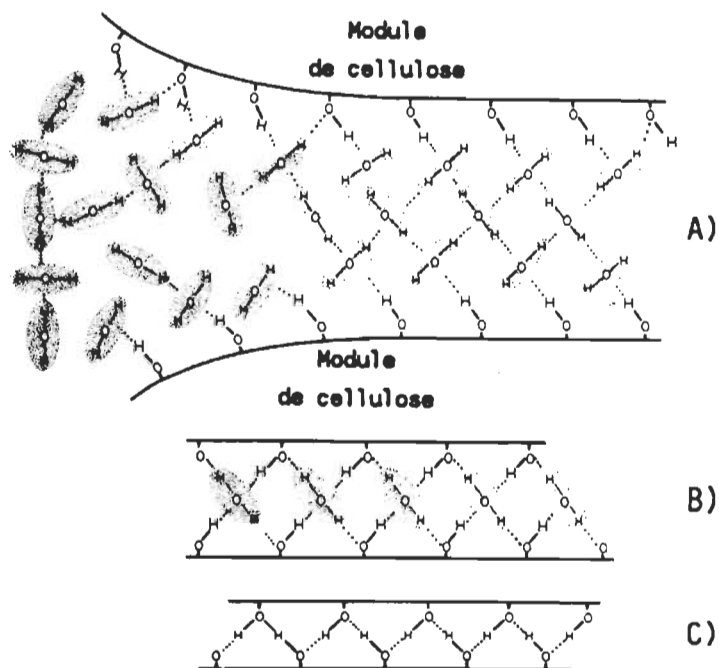


Figure 1.1 Formation de liens hydrogène dans le papier [8]

Outre la fabrication de la pâte et sa dilution, l'eau est utilisée à plusieurs fins dans l'industrie papetière : contrôle de la consistance, mise en pâte du cassé, douches, rinçage, lavage, refroidissement, dilution des additifs, etc. [9]. Le plus grand potentiel de réduction de la consommation en eau fraîche se trouve logiquement dans les trois secteurs qui en utilisent le plus, qui sont dans l'ordre le blanchiment, la machine à papier et les tamis [10]. Afin de réduire cette consommation, différentes stratégies peuvent être utilisées, entre autres [10]:

- le lavage des pâtes à contre-courant;
- la réutilisation des condensats d'échangeurs de chaleur et des eaux de refroidissement;
- l'utilisation de douches à haute pression et écoulement intermittent;
- la réduction de la quantité de vapeur utilisée pour le chauffage par des mesures de conservation d'énergie;
- l'utilisation de systèmes de tamis en circuit fermé;
- la diminution de l'eau d'étanchéité des pompes à vide à anneau liquide.

On tentera surtout d'utiliser de l'eau clarifiée ou de l'eau blanche pour remplacer l'eau fraîche, dans la mesure du possible. Cette fermeture des circuits d'eau est déjà commencée dans la plupart des usines, mais son envergure dépend des procédés, des produits fabriqués, ainsi que de l'âge des équipements [10].

1.3 Fermeture des circuits d'eau

Fermer les circuits d'eau blanche comporte plusieurs avantages pour une usine papetière. Du côté environnemental, il est évident que la fermeture des circuits d'eau blanche, en diminuant la quantité d'effluents, a un impact positif considérable. La quantité totale de matière organique rejetée devient moindre et les effets sur le milieu récepteur en sont ainsi diminués. En plus de réduire l'impact des effluents sur le milieu récepteur, la diminution de l'approvisionnement en eau a des avantages environnementaux indirects. La recirculation des eaux blanches permet en effet de diminuer la quantité d'eau et de charge organique au traitement secondaire, donc de diminuer la quantité de boues générées, dont 32,5 % étaient destinées à l'enfouissement

en 2007 [3]. La fermeture des circuits d'eau permet aussi une économie importante d'énergie, puisque la production du papier s'effectue à des températures élevées. Par exemple, la température à la caisse d'arrivée varie entre 45 et 48°C pour le papier journal et dépasse 50°C pour le papier magazine [9], alors que l'eau puisée dans le Saint-Laurent varie selon la saison entre -2 et 25°C [11]. Il est donc nécessaire de chauffer l'eau puisée avant son introduction dans le procédé. De plus, les industries doivent souvent appliquer différents traitements à l'eau prélevée avant son utilisation : dégrillage, filtration, chloration et désinfection, coagulation et floculation, etc. [1]. La recirculation des eaux blanches permet aussi d'augmenter le rendement de la matière première en évitant la perte dans les effluents de fibres et de fines. Finalement, cela permet de réduire la quantité d'effluents, donc de réduire le coût de traitement associé à ces rejets.

Cependant, la fermeture poussée des circuits d'eau ne vient pas sans inconvénients. En effet, cela peut affecter négativement les propriétés du papier produit et le fonctionnement de la machine à papier. Ceci est dû en grande partie à la présence de différentes matières dissoutes et colloïdales (MDC) provenant du bois, qui s'accumulent dans les circuits d'eau. La concentration de ces contaminants (acides gras, acides résiniques, polysaccharides...) est d'autant plus problématique que l'apport en eau fraîche est faible. On peut voir sur la figure 1.2 que la DCO en mg/L de l'effluent augmente rapidement pour un volume spécifique d'effluent inférieur à 10 m³ d'eau fraîche par tonne de papier. La DCO est un bon indicateur de la quantité de contaminants, puisqu'elle provient en grande partie de la lignine, des sucres et des matières extractibles, tels les acides gras et résiniques [12]. De plus, pour une usine dont l'alimentation contient de vieux papiers recyclés (carrés noirs sur la figure), la concentration de contaminants dans l'eau commence à augmenter sous 50 m³ d'eau par tonne de papier.

Les MDC sont souvent chargées négativement et interagissent avec les différents additifs polymériques cationiques nécessaires à la fabrication du papier. Elles affectent ainsi la rétention, le drainage, les programmes de contrôle de dépôts basés sur la fixation et les propriétés physiques et optiques du papier [13,14,15]. De plus, comme une partie

de la charge des polymères cationiques est neutralisée, une plus grande quantité de ces produits chimiques coûteux est nécessaire pour obtenir un papier de bonne qualité et un bon comportement de la machine à papier. Les MDC sont aussi responsables d'une hausse de la croissance bactérienne dans les eaux blanches, qui est exacerbée par une augmentation de la température résultant de la fermeture des circuits d'eau. Finalement, plusieurs contaminants sont impliqués dans la formation de dépôts collants sur la machine à papier. Pour toutes ces raisons, les MDC augmentent les pertes de temps et d'argent dues aux arrêts de production. L'accumulation de ces contaminants constitue donc un obstacle majeur à la recirculation poussée de l'eau blanche.

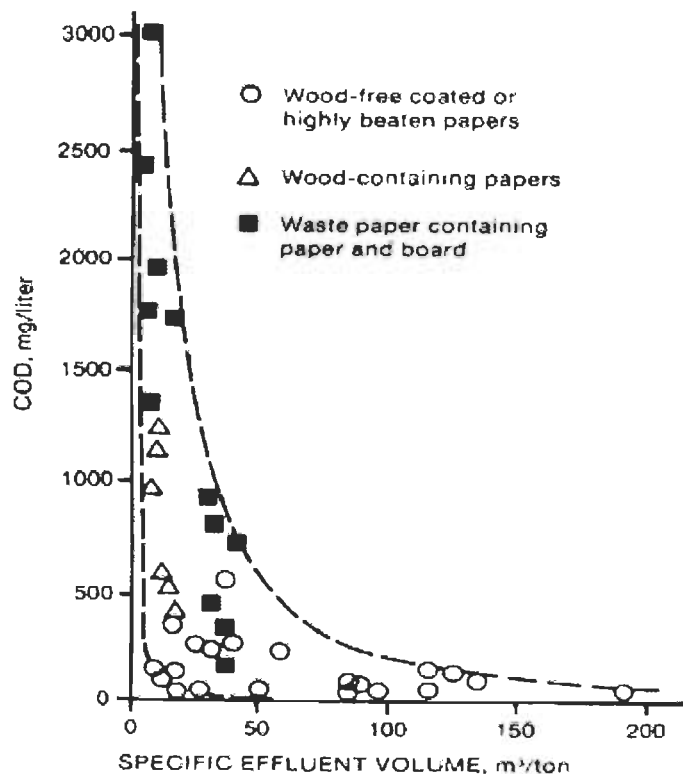


Figure 1.2 Augmentation de la demande chimique en oxygène (DCO) de l'effluent avec la réduction de la consommation d'eau [16]

1.4 Retrait des MDC de l'eau blanche

Actuellement, la solution préconisée par les industries papetières afin de retirer les MDC des circuits d'eau consiste à les fixer dans le papier. Cette solution amène une consommation importante de produits chimiques et devrait, de surcroît, s'avérer inefficace dans des conditions de fermeture poussée des circuits d'eau. De plus, le papier ainsi produit devient une source importante de contaminants lorsqu'il est recyclé et réintroduit dans l'approvisionnement des machines à papier. Or, il est fort probable que la proportion de fibres recyclées pour la fabrication du papier aille en augmentant. En effet, le rapport Coulombe présenté en 2004 recommandait la réduction de 20% de la possibilité ligneuse pour le groupe sapin-épinettes-pin gris-mélèze [17]. Cela ajoute donc des pressions supplémentaires à l'approvisionnement en matière ligneuse pour les industries.

Afin de retirer définitivement les MDC anioniques des circuits d'eau blanche, il est proposé de les adsorber sur des billes modifiées. Comme l'eau blanche contient des fibres et des fines, les méthodes traditionnelles de mise en contact entre l'adsorbant et les contaminants ne sont pas appropriées, puisqu'un lit garni se colmaterait très rapidement. Le lit fluidisé, consistant à mettre un lit de solides en suspension dans une colonne en y faisant circuler un fluide du bas vers le haut, a donc été choisi comme méthode de mise en contact. La mise en suspension des billes dans la colonne augmente la fraction de vide entre elles, facilitant la circulation de l'eau blanche et des fibres, tout en diminuant les pertes de charge.

Cependant, ce type de lit nécessite une bonne différence de masse entre le fluide et le support adsorbant pour être fonctionnel, sans quoi le support sera entraîné avec le fluide. C'est pourquoi la densité et le diamètre des billes utilisées doivent être assez élevés. La taille des billes représente toutefois un problème au niveau de la surface spécifique, qui est primordiale pour obtenir une bonne capacité d'adsorption. En effet, plus une particule est grande, moins sa surface spécifique est élevée. À titre d'exemple, l'utilisation d'une silice colloïdale de 15 nm de diamètre fournirait une surface spécifique de $180 \text{ m}^2/\text{g}$, alors qu'une bille de verre lisse de 3 mm de diamètre ne

fournirait que $8,3 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{g}$. Cela représente donc un obstacle important à l'adsorption efficace des contaminants. C'est pourquoi il est nécessaire d'augmenter la surface spécifique des supports adsorbants. En résumé, le support utilisé pour l'adsorption doit être dense, avoir une taille élevée et posséder une surface spécifique importante.

Afin de rencontrer ces critères, une des solutions envisagées consiste à créer un film poreux adsorbant autour d'un cœur dense, par exemple un cœur d'acier inoxydable ou de verre. Cela amène une surface disponible importante à l'intérieur des pores, tout en permettant de conserver les propriétés physiques du matériau originel. Quant au film créé en surface, il peut s'agir d'un film inorganique d'oxydes de silice ou d'aluminium, deux matériaux pour lesquels la formation de films poreux est bien documentée. Le film créé autour du cœur dense peut aussi être constitué de polymères, par polymérisation directe sur la surface ou par utilisation d'un ligand. De plus, afin d'adsorber les contaminants anioniques, la charge de surface des billes doit être positive. Pour ce qui est des films inorganiques, l'alumine est chargée positivement à un pH inférieur à 8 [18], alors que la silice est chargée négativement à un pH supérieur à 2 [19]. Il sera donc nécessaire d'utiliser une silice cationisée pour adsorber des contaminants chargés négativement. Quant aux films polymériques, ces derniers peuvent être modifiés chimiquement pour contenir une variété de groupements fonctionnels. Les groupements amines sont particulièrement intéressants puisqu'ils sont positifs pour une large gamme de pH. De plus, la chaîne carbonée les liant à la surface pourrait faciliter l'adsorption de certains contaminants hydrophobes. La possibilité de régénération après adsorption sera aussi un paramètre important pour le choix de l'adsorbant, puisque cela influencera fortement l'aspect économique. Il convient donc de vérifier l'efficacité de ces différentes chimies de surface pour l'adsorption et la désorption des contaminants, afin d'orienter le choix du candidat lors de la formation et/ou la modification des films inorganiques ou polymériques.

1.5 Objectifs du projet

L'objectif général de la recherche est donc d'orienter la création future d'un adsorbant à cœur dense recouvert d'un film poreux, qui sera utilisé dans un lit fluidisé. Les aspects

chimiques reliés à la surface seront étudiés, dans le but de déterminer quel type de chimie de surface est la plus efficace pour adsorber des contaminants modèles présents dans l'eau blanche. Pour ce faire, l'adsorption d'acides polygalacturonique (PGA) et abiétique (AA) sera caractérisée sur plusieurs types d'adsorbants : silices modifiées par des groupements amine primaire ou quaternaire, alumine neutre et quatre résines échangeuses d'ions. Plus spécifiquement, il s'agira de :

- caractériser les isothermes et les cinétiques d'adsorption des contaminants sur les adsorbants à l'aide de modèles connus;
- vérifier l'influence du pH, de la température et de la concentration en NaCl sur l'adsorption des contaminants;
- comparer les adsorbants entre eux selon différentes caractéristiques : porosité, taille, groupements fonctionnels, matrice, etc.

Chapitre 2 - Revue de littérature

2.1 Matières dissoutes et colloïdales

2.1.1 Provenance des MDC

Les méthodes de production de la pâte sont généralement séparées en méthodes mécaniques (pâte mécanique sur meule, pâte mécanique de raffineur, pâte thermomécanique (PTM)), chimiques (pâte kraft, pâte au sulfite) ou hybrides, c'est-à-dire un mélange de procédés mécaniques, thermomécaniques et/ou chimiques. L'approvisionnement d'une machine à papier peut contenir ces différentes pâtes selon le papier produit. Des 44 usines de papier et/ou carton en opération au Québec en 2007, 20 utilisaient de la pâte mécanique et 15 de la pâte chimique [3]. De plus, 31 usines utilisaient de la pâte recyclée, soit par désencrage, trituration de fibres recyclées ou trituration de pâte désencrée [3].

L'avantage de la pâte mécanique est son rendement très élevé, qui varie de 85 à 95 % [8]. Il y a donc très peu de perte de matière première. Par contre, cela signifie que plusieurs composés extractibles du bois sont encore présents dans la pâte, tels des acides gras, des acides résiniques ou des polysaccharides. En effet, le tableau 2.1 montre qu'après trituration à 1 % de consistance, la PTM est celle qui relâche le plus de contaminants.

Tableau 2.1 MDC relâchées par différents types de pâte, adapté de [20]

	Pâte kraft	Pâte recyclée	PTM
Sucres (mg/g)	2,1	2,4	19
Lignine (mg/g)	0	0,7	4
Résine de bois (mg/g)	< 0,1	0,5	4
Carbone organique total (mg/g)	0,84	3,4	21,4
Demande cationique (µeq/L)	n/a	50	100

Dans de nombreux cas, la pâte est blanchie au peroxyde d'hydrogène. Lors du blanchiment, les conditions fortement alcalines font en sorte qu'une bonne partie de ces composés extractibles est dissoute. Le blanchiment est cependant suivi d'une étape de lavage, qui a pour but de retirer la majorité des contaminants dissous [8]. Pour ce qui est de la pâte désencrée, malgré les nombreux traitements reçus, elle ne peut jamais être complètement dépourvue de contaminants (colle, cire, latex...). De plus, des contaminants présents dans la pâte mécanique sont présentement retirés des circuits d'eau avec le papier, puisqu'ils sont fixés aux fibres. Ceux-ci sont donc réintroduits dans la machine avec la pâte désencrée [8].

2.1.2 Nature et quantité des MDC dans l'eau blanche

Les contaminants nuisibles dont il est question ici peuvent être séparés en deux groupes principaux, soient les matières dissoutes et les matières colloïdales. Les matières dissoutes sont surtout composées d'hémicelluloses, de pectines, de lignanes et de lignines, tandis que les substances colloïdales sont surtout composées de matières extractibles lipophiles [21]. Les matières extractibles, composées principalement d'acides gras et résiniques, représentent de 1 à 5 % du poids du bois [16] et sont relâchées lors de la mise en pâte.

Le tableau 2.2 présente les quantités de contaminants pour une eau blanche modèle fabriquée à partir de pâte thermomécanique blanchie au peroxyde d'hydrogène. Les sucres non-chargés (arabinose, xylose, mannose, galactose, glucose) sont peu problématiques sur la machine à papier. Par contre, l'acide galacturonique et l'acide glucuronique sont chargés dans les conditions industrielles et représentent donc un fort potentiel de neutralisation des additifs cationiques. Quant aux matières extractibles lipophiles, elles sont présentes en moins grande quantité, mais sont les principales composantes des matières colloïdales. Plus précisément, les acides gras et résiniques s'agglomèrent avec des substances inorganiques pour former la poix. Les dépôts de poix peuvent devenir particulièrement problématiques, car ils provoquent des bris de la feuille et amènent donc des arrêts de production. Le noyau de la poix est formé des stéryl-esters et des triglycérides hydrophobes, tandis que les acides résiniques, les acides

gras et les stérols sont enrichis à la surface externe [22]. Ces trois dernières substances sont donc responsables de la charge de surface négative de la poix, puisque plusieurs d'entre elles sont chargées dans les conditions industrielles.

Tableau 2.2 Composition chimique d'une eau blanche modèle [21]

Sucres	Concentration mg/L	Matières extractibles lipophiles	Concentration mg/L
Arabinose	2,8	Acides gras libres	1,8
Xylose	2,1	Acides résiniques	1,3
Mannose	23,2	Lignanes	5,7
Galactose	7,8	Sitostérole	0,8
Acide galacturonique	6,8	Stéryl-esters	4,8
Glucose	11,6	Triglycérides	11,1
Acide glucuronique	1,2		

Donat, van de Ven et Paris ont aussi évalué la quantité de différentes MDC dans l'eau blanche à 8 positions sur la machine à papier, à l'usine Papiers Masson à Masson-Angers, au Québec [23]. Le tableau 2.3 présente un extrait des résultats obtenus pour la zone de formation, les presses 1 et 2 et la presse 3.

Tableau 2.3 Distribution des MDC dans l'eau blanche [23]

MDC (ppm)	Eau blanche Zone de formation	Eau blanche Presses 1 et 2	Eau blanche Presse 3
MDC totales	1139	1403	1090
Polysaccharides	342	388	254
Lignine	190	229	205
Ions	75	87,1	47
AGR	11,07	11,47	8,67

La taille des contaminants peut aussi être un facteur important lorsqu'on souhaite les retirer des circuits d'eau blanche. Jour et al. ont évalué la distribution de poids moléculaire des substances responsables de la demande chimique en oxygène [12]. En général, les sucres retrouvés ont des poids moléculaires variant entre 20 000 et 30 000. Quant aux colloïdes formés de matières extractibles, ils ont une forme sphérique et une taille variant entre 0,1 et 1,2 μm . Les fines, qu'on souhaite conserver puisqu'il s'agit de matière première, ont une taille se situant aux alentours de 10 μm .

2.1.3 Problèmes causés par les MDC

C'est dans la partie humide que les contaminants ont l'effet le plus nuisible. À cet endroit sur la machine, plusieurs additifs sont intégrés à la pâte. Ces additifs sont généralement cationiques, afin de pouvoir interagir avec les fines et les fibres, qui sont chargées négativement. Ils visent à augmenter la rétention des fibres, fines et charges minérales dans la feuille, ainsi qu'à lui procurer de meilleures propriétés mécaniques, optiques et de surface. On ajoute aussi des produits pour favoriser le bon fonctionnement de la machine : produits pour contrôler le pH, anti-mousse, agents flocculants, agents de drainage, inhibiteurs de moisissure, etc. [8]. Comme plusieurs contaminants sont anioniques, ils interagissent avec les additifs cationiques et neutralisent leur charge [14]. Cela nécessite donc une utilisation accrue de produits chimiques. De plus, certains contaminants précipitent et forment des dépôts collants sur la machine, nuisant à son bon fonctionnement et affectant négativement la qualité du papier produit [13]. Le dépôt des contaminants sur les fines amène aussi une diminution de leur qualité [24]. Finalement, la matière organique dans les eaux blanches contribue à la croissance de bactéries et de moisissures, nécessitant des quantités supplémentaires de biocides [25]. Lorsque la concentration en substances nuisibles n'est pas trop élevée, comme c'est le cas présentement, il est possible de contrôler la formation de dépôts à l'aide de polymères cationiques, qui sont aussi ajoutés dans la partie humide [8].

La majorité des contaminants présents dans les eaux blanches étant de nature organique, ils contribuent ainsi à la DBO et à la DCO. Bien que la DBO ne soit qu'une mesure indirecte de la quantité de matière organique présente dans les eaux, il s'agit d'un des

paramètres réglementés les plus représentatifs de la valeur polluante des effluents d'une papetière, avec la DCO. En effet, un des problèmes associés aux effluents papetiers est la diminution de l'oxygène dans le milieu récepteur, puisque les bactéries utilisent l'oxygène pour dégrader la matière organique.

De plus, les acides gras et résiniques (AGR) sont toxiques pour la faune aquatique à des concentrations variant entre 200 et 800 µg/L [26]. Or, en 2006, plus d'une dizaine d'usines québécoises rejetaient des effluents dont la concentration en AGR était supérieure à 200 µg/L [27]. Si la consommation d'eau est réduite et que les AGR ne sont pas retirés, la concentration dans l'effluent risque d'augmenter considérablement, d'où l'importance de les enlever par différentes méthodes. De plus, ces composés ont tendance à s'accumuler dans les sédiments, où leur concentration peut dépasser 1000 µg/g [25]. Ils peuvent aussi inhiber les micro-organismes dans le traitement secondaire [25].

2.1.4 Contaminants modèles

Les acides polygalacturoniques (PGA) (voir Figure 2.1), ou acides pectiques, sont relâchés dans les conditions alcalines du blanchiment [28]. Comme le pKa du PGA est de 3,5, il est chargé dans les conditions opérationnelles généralement retrouvées dans l'industrie [29]. Dans les eaux blanches industrielles, les PGA retrouvés ont un degré de polymérisation (DP) variant entre 20 et 25, correspondant à une masse moléculaire d'environ 3500-4000 [30].

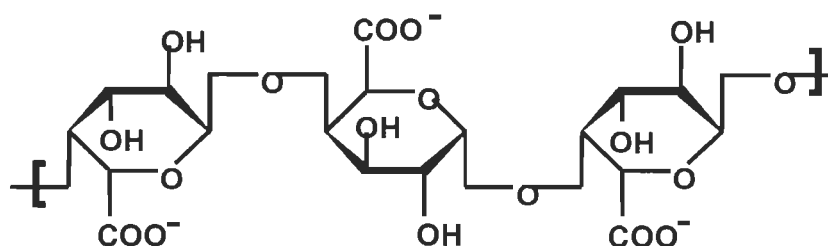


Figure 2.1 Acide polygalacturonique [31]

Bien que le PGA ne représente que 5 % des MDC organiques dans la pâte, il représente 50 % des déchets anioniques potentiels [28]. Il est donc particulièrement problématique en ce qui a trait à la consommation d'additifs cationiques. En effet, les espèces chargées négativement amènent une réduction du volume effectif des polymères cationiques, ainsi qu'une diminution de leur charge effective par neutralisation [15]. L'efficacité de ces additifs est donc réduite, et la qualité du papier produit s'en ressent, de même que le comportement de la machine. Des additifs cationiques sont utilisés pour donner de la force au papier (agents de force sèche ou humide), pour favoriser la rétention et le drainage sur la machine à papier (agents de rétention et de drainage) ou pour procurer une surface de qualité pour l'impression (agents d'encollage).

Quant à l'acide abiétique (voir Figure 2.2), il est l'un des acides résiniques les plus fréquemment retrouvés dans les eaux de procédé des machines à papier. Tous les acides résiniques possèdent la même structure ; ils sont différenciés par la position de leurs liaisons doubles. Les acides résiniques sont hydrophobes, mais ils contiennent un groupement carboxyle hydrophile (COOH). En solution, ils auront donc tendance à s'agglomérer avec les acides gras, les stéryls-esters et les triglycérides pour former des particules de poix. L'acide abiétique est normalement enrichi à la surface externe de la poix, sa partie hydrophobe vers l'intérieur, et son groupement carboxyle vers la solution [22]. Comme son pKa sous forme colloïdale est de 7,26 à 20°C et de 6,18 à 50°C [32], il peut être dissocié dans les conditions industrielles de fabrication du papier et donc posséder une charge négative. Il contribue alors à la consommation d'additifs cationiques, mais le principal problème associé à sa présence dans les eaux blanches est le dépôt de la poix. Celui-ci est particulièrement problématique dans les industries canadiennes utilisant de la pâte mécanique, pouvant représenter des coûts allant jusqu'à plusieurs centaines de millions de dollars par année [16]. En effet, la stabilité des colloïdes est facilement dérangée, ce qui amène la formation de dépôts sur la machine. Cela peut entre autres provoquer des bris de la feuille dans la zone humide, et ainsi nécessiter des arrêts de production.

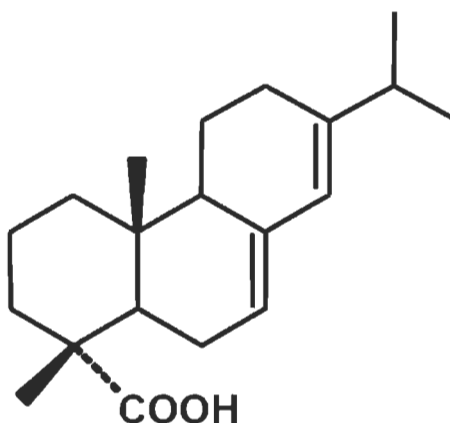


Figure 2.2 Acide abiétique [31]

2.2 Technologies de traitement existantes

2.2.1 Procédés physico-chimiques

- **Fixation**

La fixation consiste à lier les contaminants nuisibles aux fibres et aux fines. Ils seront donc retirés des circuits d'eau avec la feuille de papier. Cette méthode est présentement la plus utilisée dans l'industrie, puisqu'elle est relativement simple et ne nécessite pas d'équipements additionnels. Par contre, la présence des différents composés dans la feuille peut réduire ses forces physiques et ses propriétés optiques. La fixation peut donc devenir problématique surtout à une concentration élevée en substances nuisibles, car le papier ainsi produit contient une grande quantité de contaminants et est donc de moindre qualité.

Comme les fibres et les fines sont chargées négativement, il est nécessaire d'utiliser un agent cationique pour y fixer les contaminants, qui sont aussi anioniques. Dans un premier temps, les contaminants forment un complexe avec l'agent de fixation. Ensuite, deux mécanismes sont en jeu : les complexes sont retirés par filtration dans la feuille, ou ils sont adsorbés à la surface des fibres [33]. L'efficacité de la fixation dépend donc de la

densité de charge du complexe formé, du type et de la structure moléculaire de l'agent de fixation, ainsi que des propriétés de surface des fibres [33].

Différents agents de fixation peuvent être utilisés, mais les plus communs sont des polyélectrolytes tels la polyamine et le chlorure de poly-diallyldiméthylammonium (poly-DADMAC). Cette méthode permet de retirer 14-21 % de la DCO, 10-20 % des solides dissous, 36-74 % des acides résiniques et 8-40 % des polysaccharides [33]. L'alun est aussi souvent utilisé lorsque la fabrication du papier se fait en milieu acide [8]. Une combinaison d'agents de fixation peut permettre d'obtenir de meilleurs résultats, puisqu'un polyélectrolyte peut être très efficace pour retirer les acides résiniques mais peu pour les polysaccharides, et vice-versa.

- **Oxydation chimique**

L'ozone est généralement utilisé afin de dégrader des composés réfractaires et ainsi améliorer la biodégradabilité de l'eau pour le traitement biologique subséquent. Il est cependant possible de l'utiliser seul. Par exemple, on pourrait appliquer une concentration de 14 mg/L d'ozone pendant 120 minutes à un effluent, à un pH de 10 [34]. Ce traitement permet de diminuer de 32,4 % la DCO, tout en réduisant la couleur de 67,4 %. L'élimination de 50 % des matières extractibles nécessite de plus hauts dosages en ozone, de l'ordre de 100-300 mg/L [35]. L'oxydation par l'ozone est donc efficace pour retirer la couleur de l'effluent attribuable à la lignine et aux tanins polymérisés [34], mais ne permet pas de réduire efficacement la DCO. Par conséquent, ce traitement n'est pas vraiment indiqué pour traiter des eaux blanches dans le but de les recirculer. De plus, des réactions avec l'ozone peuvent créer des sous-produits toxiques, comme des cétones, des acides organiques et des aldéhydes [36]. Finalement, l'ozone étant très instable, il doit être produit directement à l'usine, ce qui limite son utilisation.

- **Flottation**

La flottation est déjà largement utilisée dans l'industrie papetière pour le désencrage des vieux papiers et le traitement des eaux usées. Son utilisation pour la purification de l'eau en vue de sa recirculation utilise la flottation à l'air dissous et est utilisée pour traiter les

eaux blanches de la machine à papier dans le circuit secondaire et diverses eaux de procédés. Elle consiste à dissoudre de l'air sous forte pression, c'est-à-dire de 3,4 à 4,8 atm [37]. Puis, lorsqu'il y a détente, l'air forme de très petites bulles de 0,1 mm de diamètre ou moins, qui peuvent entraîner des solides hydrophobes ou hydrophiles [38]. On peut aussi ajouter certains produits chimiques pour favoriser l'agglomération des contaminants et les retirer plus facilement, par exemple de la bentonite ou du polyacrylamide (PAM) anionique [38]. Ce procédé est principalement utilisé pour extraire des particules solides en suspension. Des essais réalisés par Ben et al. [38] ont démontré que ces colonnes peuvent retirer 90% des solides en suspension, mais sont inefficaces pour les solides dissous. Par conséquent, la diminution de DCO et de DBO est très faible et la demande cationique de l'eau blanche reste pratiquement la même, c'est-à-dire que très peu de contaminants anioniques sont retirés. La flottation permet surtout de retirer des fibres et des fines, des polymères synthétiques provenant de vieux papiers et des charges minérales.

- **Procédés membranaires**

Une membrane vise à stopper l'écoulement des matières en suspension, des colloïdes et des substances dissoutes présents dans l'eau blanche. L'approvisionnement tangentiel en eau à la membrane est donc divisé en perméat purifié, et en rétentat. L'efficacité de retrait de différents contaminants est directement reliée à la taille des pores de la membrane ainsi qu'aux conditions d'opération, c'est-à-dire le gradient de pression ΔP .

Le type de membrane choisi influence donc l'efficacité. Les colloïdes peuvent être retirés par microfiltration (MF), mais ce type de membrane est inefficace pour les substances dissoutes. De plus, à long terme, la MF subit une importante chute de débit, attribuable au colmatage par les colloïdes, surtout lorsque la taille des pores est d'environ 0,2 μm [12]. L'ultrafiltration (UF) permet donc de maintenir un débit plus élevé puisqu'elle est moins sensible au colmatage par ces contaminants particuliers. L'UF permet aussi de retirer les polysaccharides de haut poids moléculaire, mais est moins efficace pour les composés plus petits. Pour ce qui est de la nanofiltration (NF) et de l'osmose inverse (OI), ces deux types de membrane demandent des gradients de

pression très élevés et ne permettent pas de traiter un grand débit d'eau, diminuant de beaucoup leur attrait.

Lorsqu'ils sont bien conçus, les procédés membranaires permettent de traiter un bon débit d'eau avec efficacité. Par exemple, Pizzichini et al. [39] ont utilisé une membrane en céramique tubulaire, recouverte d'une couche d'oxyde de zirconium, avec des pores de $0,14\text{ }\mu\text{m}$. Pour un débit de 4200 L/h d'eau blanche et une pression de 11 bars, la perméabilité de cette membrane se stabilise à $154\text{ L/m}^2\cdot\text{h}$, et permet de retirer 97,2 % de la DCO et 99,7 % du carbone organique total, ainsi que pratiquement tous les ions. Les membranes inorganiques comme celle-ci ont une durée de vie plus élevée que les membranes organiques et sont plus facilement régénérables, mais le processus est tout de même long, nécessitant environ 2h30 [39]. De plus, même avec des membranes dont la perméabilité est élevée, seulement le perméat peut être recirculé dans l'usine. Le rétentat est quant à lui concentré en contaminants et sa DBO, sa concentration en MES et sa toxicité sont conséquemment plus élevés. Il doit donc subir un autre traitement pour être recirculé ou rejeté avec les effluents.

Contrairement aux unités d'oxydation chimique, les procédés membranaires ont passé le stade des études de laboratoire et des installations pilotes pour être implantés dans certaines usines. Le procédé et ses conditions opératoires à grande échelle sont donc mieux connus. Une membrane d'ultrafiltration installée chez Papier Kingsey Falls de Cascades Inc. a permis de fermer complètement le circuit d'eau, traitant plus de $68\text{ }000\text{ L/h}$ [40]. L'unité d'ultrafiltration pouvait fonctionner pendant 3 à 5 jours avant son lavage, qui consistait en une méthode chimique (mélange d'une solution alcaline et d'une solution chélatante) suivie d'une méthode mécanique (balles spongieuses). Malgré sa bonne efficacité en général, des problèmes survenaient lors de l'utilisation de certains produits dans la fabrication du papier, comme des colorants ou des agents d'encollage, ce qui limitait l'utilisation de la membrane.

En résumé, un des désavantages principaux des membranes est leur susceptibilité au colmatage, amenant une diminution du débit et nécessitant des lavages fréquents. De plus, le maintien d'un gradient de pression suffisant pour obtenir un bon débit de

perméat est très énergivore [41]. Les membranes sont aussi assez coûteuses à l'achat. Malgré ces inconvénients, les procédés membranaires produisent une eau épurée de très grande qualité qui peut être utilisée partout dans l'usine, même dans les douches qui sont facilement colmatées.

2.2.2 Technologies biologiques

Le traitement biologique permet de produire une eau très claire, pouvant être utilisée à différents endroits dans l'usine. Quant aux fibres et aux fines, elles sont généralement retirées par centrifugation ou filtration avant le traitement afin de les réintroduire dans le procédé [8]. Les systèmes biologiques sont en général très efficaces pour diminuer la quantité de matière organique dans les eaux blanches. De plus, ils sont capables de supporter un fort débit d'eau blanche. Par contre, le traitement biologique nécessite une période d'adaptation assez longue, variant entre 5 et 18 semaines [42].

- **Traitements aérobie**

Dans le traitement aérobie, les micro-organismes dégradent la matière organique en présence d'oxygène. Bien qu'il existe plusieurs types de traitements aérobie, les plus communs dans l'industrie papetière sont les boues activées ou le lagunage. Un système de boues activées comprend deux parties : un réacteur où la biomasse est en suspension, ainsi qu'un décanteur où les floccs sédimentent. Afin de maintenir une quantité de micro-organismes suffisante dans le réacteur, une partie de la biomasse récoltée dans le décanteur y est recyclée. Le temps de rétention dans un réacteur à boues activées utilisé pour traiter de l'eau blanche varie entre 8 et 12 h [43]. Ce type de traitement est très efficace pour les sucres, qui sont dégradés dans le réacteur, ainsi que pour les matières extractibles, dont une grande partie est retirée lors de la décantation [12]. Il peut enlever jusqu'à 99,2 % de la DBO et jusqu'à 92,4 % de la DCO [43]. Les deux caractéristiques les plus importantes pour l'efficacité d'un réacteur à boues activées sont la quantité d'oxygène dissous et la capacité des floccs à sédimenter. Ce dernier facteur est particulièrement problématique dans les usines de pâtes et papier, en raison des bactéries filamenteuses [43]. Ces bactéries se développent souvent quand l'eau est pauvre en matière organique et en nutriments; l'ajout de substances nutritives est donc nécessaire

dans le cas des eaux blanches, puisqu'elles n'en contiennent pratiquement pas. De plus, ces systèmes doivent être surveillés étroitement, en particulier pour éviter les changements brusques dans les conditions physico-chimiques, tels le pH ou la température. À ce sujet, il importe de préciser que l'eau doit être refroidie avant son traitement, puisque la température de 50°C n'est pas compatible avec le traitement aérobique. L'eau devra donc aussi être chauffée avant sa réintroduction dans le procédé, ce qui engendre des coûts supplémentaires.

Pour ce qui est du traitement aérobique par lagunage, il s'agit de traiter l'eau blanche dans de grands bassins extérieurs, aérés ou non, dans lesquels se produira la biodégradation. Le traitement dans les lagunes aérées a une efficacité de 96 % pour les acides résiniques [44] et permet de retirer de 30 à 40 % de la DCO [35]. Ce traitement nécessite cependant de grands espaces pour les bassins de lagunage.

- **Traitements anaérobique**

Le traitement anaérobique se déroule en trois étapes. Tout d'abord, la matière organique complexe est dégradée en éléments plus simples, par exemple des sucres, des acides aminés ou des acides gras. Ensuite, les bactéries acétogènes dégradent ces molécules simples en acétate, en dioxyde de carbone et en hydrogène gazeux. Puis, les bactéries méthanogènes transforment l'acétate en méthane et en dioxyde de carbone. Certaines bactéries peuvent aussi utiliser le dioxyde de carbone et l'hydrogène pour produire du méthane. On peut retrouver différents types de traitements anaérobique dans l'industrie papetière, tels des filtres anaérobique, des lits fluidisés ou des systèmes à écoulement ascendant et à lit de boues [45]. Ces traitements sont cependant peu utilisés, car certains contaminants inhibent l'activité des bactéries méthanogènes, par exemple les acides gras et résiniques [36]. En effet, 7,5 mmol/L d'un sel d'acide laurique (1665 ppm) inhibent 66 % de l'activité après seulement 20 minutes, et 96 % après 6 h [46]. L'eau blanche à traiter ne risque pas de contenir d'acides gras en aussi grande concentration, mais le traitement anaérobique est tout de même sensible à des surcharges d'acides gras et résiniques. En fait, la biomasse anaérobique prend beaucoup plus de temps à s'acclimater à

de fortes charges en acides résiniques (7-13 jours) [47], que la biomasse aérobie. Cette dernière peut les dégrader en 2-3 jours sans avoir besoin d'acclimatation préalable [47].

Le traitement anaérobie a comme avantages qu'il ne nécessite pas d'aération coûteuse, qu'il ne produit presque pas de boues à gérer et qu'il requiert peu d'espace. De plus, les bactéries peuvent supporter des températures élevées. Il n'est donc pas nécessaire de refroidir l'eau avant son traitement. Son efficacité typique d'enlèvement de la DCO est de 80-90 % [36]. Le traitement anaérobie suivi du traitement aérobie reste cependant plus efficace que l'un ou l'autre type de traitement utilisé seul.

- **Traitements fongiques et enzymatiques**

Un traitement combinant les champignons et les enzymes a été décrit par Saddler et al. [48]. Il s'agit de refroidir une partie de l'eau blanche et de l'introduire dans un bioréacteur, dans lequel se produit la croissance des champignons et la production d'enzymes, à 30°C pendant deux jours. Les champignons consomment donc une partie de la matière organique, tandis que les enzymes sont relâchées dans l'eau. Les champignons choisis doivent être capables de croître dans l'eau blanche, tout en pouvant dégrader efficacement ses contaminants, ce qui est le cas de *Trametes versicolor* [48]. Ce champignon produit diverses enzymes capables de dégrader les contaminants provenant du bois, telles des laccases, lipases, galactomannanases, xylases, endoglucanases et glucomannanases [49].

Après cette première étape, la concentration en sucres dans l'eau blanche passe de 875 à 300 mg/L, tandis que la concentration en acides gras et résiniques passe de 100 à 20 mg/L. Puis, le filtrat est redirigé dans un autre bioréacteur pour le traitement enzymatique avec le reste de l'eau blanche, à 45°C pendant 3 h. Cela résulte en une dégradation en monomères des polysaccharides, une diminution de 90 % des lignanes, stéryl-esters et triglycérides et une diminution de 20 % des acides gras et résiniques. L'utilisation de cette méthode dans les industries papetières est cependant limitée par son temps de rétention de plus de 2 jours, ce qui nécessiterait des bioréacteurs de très grande taille.

Un traitement enzymatique plus rapide a été décrit par Dubé et al. [50]. Le traitement d'une eau de procédé par des laccases à pH 5 et 60°C pendant 2 heures amène une diminution de 42 % des acides gras, 43 % des acides résiniques, 14 % des stéryls esters, 26 % des triglycérides et 60 % des groupements lignanes totaux. Il n'est cependant pas fait mention des polysaccharides.

2.3 Adsorption

2.3.1 Mécanismes

L'adsorption consiste à fixer une substance (adsorbat) à la surface d'un solide (adsorbant) par des affinités physiques ou chimiques (attraction électrostatique par exemple). Contrairement à la chimisorption, qui se produit lors de la catalyse, la physisorption est réversible. Il est donc possible de régénérer l'adsorbant par différentes méthodes.

Différents mécanismes peuvent être retrouvés lors de l'adsorption de substances organiques sur des surfaces minérales :

- échange de ligands [51] : l'échange d'un groupement hydroxyle de la matière organique pour un groupement hydroxyle sur la surface;
- ponts cationiques [51] : les cations lient les charges négatives de la surface et les charges anioniques ou polaires de la matière organique. Les cations sont liés par des interactions avec les dipôles organiques [52];
- échange d'ions [51,52] : se produit entre des cations et des surfaces négatives, ou entre des anions et des surfaces positives. Il s'agit d'attractions électrostatiques;
- interactions de Van der Waals [51,52] : interactions de courte portée significatives à une concentration en sel élevée. L'adsorption est purement physique;
- interactions hydrophobe-hydrophobe [51,52] : retrouvées lorsque la matière organique comprend des groupements apolaires;
- transfert de charges [52] : formation d'un complexe entre un accepteur et un donneur d'électrons. Cela implique un recouvrement des orbitales moléculaires;

- liens hydrogène [52] : se produisent via les groupements polaires tels les hydroxyles sur les molécules organiques.

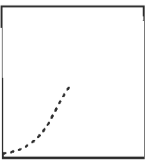
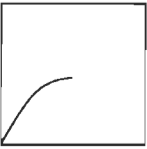

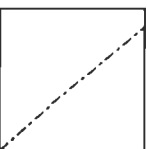
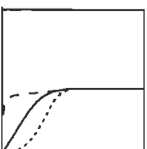
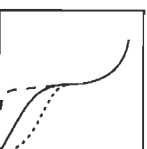
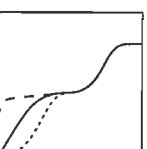
Dans la plupart des cas, l'adsorption d'une molécule sur une surface par l'un de ces mécanismes se produit car cela résulte en une diminution de l'enthalpie du système. Les interactions hydrophobe-hydrophobe sont un cas particulier, puisqu'elles sont plutôt dues à un gain d'entropie du système après adsorption. En effet, lorsqu'un composé hydrophobe se retrouve en milieu aqueux, les molécules d'eau s'organisent autour de lui en adoptant une structure qui réduit l'entropie [53]. L'adsorption du composé sur une surface résulte donc en un gain d'entropie par relâchement de cette structure. Tous les mécanismes présentés ci-haut peuvent être retrouvés individuellement ou en combinaison dans un cas d'adsorption particulier. Il s'agit donc d'un phénomène complexe qui est influencé par une multitude de facteurs. En milieu aqueux, les propriétés des trois phases influencent l'ampleur de l'adsorption due à chacun des mécanismes :

- adsorbat : ionisation de la molécule, solubilité dans l'eau, taille, groupements fonctionnels;
- solution : pH, température, présence de sel, de cations métalliques ou de solvants;
- adsorbant : charge, diamètre, porosité (quantité, taille et accessibilité des pores), groupements fonctionnels.

2.3.2 Isothermes

L'isotherme d'adsorption représente l'équilibre entre le soluté adsorbé et celui restant en solution. Pour le tracer, on porte sur un graphique la quantité adsorbée à l'équilibre q_e (en mol d'adsorbat par gramme d'adsorbant ou en mg/g) en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre C_e . La classification des isothermes proposée par Giles sera utilisée ici [54]. Cette dernière est présentée au tableau 2.4.

Tableau 2.4 Classification des isothermes, adapté de [54]

Classe	Sous-groupe	Allure de l'isotherme
S	1	
L	1	
H	1	
C	1	
S,L,H	2	
S,L,H	3	
S,L,H	4	

La classe (L, H, C ou S) décrit l'adsorption à basse concentration. Pour les isothermes de type L, la pente initiale est un bon indicateur de l'affinité entre l'adsorbant et la molécule à adsorber : une pente élevée indique une bonne affinité. La situation extrême est retrouvée dans le cas des isothermes de type H, où la pente tend vers l'infini lorsque la concentration à l'équilibre tend vers zéro. Dans les isothermes de type C, l'affinité est constante jusqu'à des concentrations très élevées; l'isotherme prend donc la forme d'une droite. Finalement, les isothermes de type S sont caractérisées par une courbe concave à basse concentration. Cela est souvent du à des interactions adsorbat-adsorbat en surface de l'adsorbant. Il est aussi possible que des réactions compétitives dans la solution nuisent à l'adsorption en formant des complexes stables qui sont moins susceptibles de s'adsorber [54].

Quant aux sous-groupes (1, 2, 3 ou 4), ils décrivent l'adsorption à plus haute concentration. Les isothermes du sous-groupe 2 atteignent un plateau d'adsorption à une certaine concentration, ce qui n'est pas le cas de ceux du sous-groupe 1. Pour les isothermes du sous-groupe 3, on observe d'abord l'atteinte d'un plateau, puis une inflexion concave à plus haute concentration, tandis que les isothermes du sous-groupe 4 finissent par atteindre un autre plateau. Ces deux derniers sous-groupes sont rarement rencontrés.

Afin de traduire ces types d'isothermes mathématiquement, différents modèles ont été développés au cours des ans. Le modèle de Langmuir (voir équation 2.1) est représentatif d'une adsorption monocouche sur une surface homogène [55]. Selon ce modèle, une fois qu'un site est utilisé, il n'est plus disponible pour l'adsorption.

$$q_e = \frac{k_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad \text{Eq. 2.1}$$

où k_L et a_L sont les coefficients de Langmuir. La capacité maximale q_{\max} est déterminée en faisant le ratio k_L/a_L . Cette équation est utilisée pour décrire des isothermes de type L2. Dans ce modèle, q_{\max} est relié à N_0 , le nombre de sites sur la surface. a_L dépend quant à lui de la masse d'adsorbat qui frappe une unité de surface par unité de temps, ainsi que de la durée de vie relative de l'adsorbat sur la surface.

Quant au modèle de Freundlich (voir équation 2.2), il représente une adsorption sur des surfaces hétérogènes [54], c'est-à-dire où les sites n'ont pas tous la même énergie d'adsorption. De plus, les interactions adsorbat-adsorbat peuvent favoriser l'adsorption à haute concentration.

$$q_e = a_F C_e^{b_F} \quad \text{Eq. 2.2}$$

où a_F et b_F sont les coefficients de Freundlich. Théoriquement, a_F est relié au nombre total de sites disponibles, tandis que b_F représente l'hétérogénéité de l'adsorbant. En pratique, ce modèle est souvent utilisé de manière uniquement statistique pour représenter l'adsorption. Il peut décrire des isothermes de type L1, H1 ou S1.

Sips [56] a combiné ces deux modèles pour en obtenir un à trois paramètres (voir équation 2.3). Ce modèle approche celui de Freundlich à basse concentration, et celui de Langmuir à haute concentration. Il pallie donc un défaut important du modèle de Freundlich, en permettant l'atteinte d'une capacité maximale. Il décrit des isothermes de type L2, H2 ou S2.

$$q_e = \frac{k_{LF} C_e^{b_{LF}}}{1 + a_{LF} C_e^{b_{LF}}} \quad \text{Eq. 2.3}$$

où k_{LF} , a_{LF} et b_{LF} sont les coefficients de Langmuir-Freundlich.

Le modèle de Redlich-Peterson (voir équation 2.4) est semblable au précédent, mais ses limites sont à l'opposé [57]. Il se rapproche du modèle de Langmuir à basse concentration, et de celui de Freundlich à concentration élevée. Il est utilisé pour décrire des isothermes de type L2.

$$q_e = \frac{k_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \quad \text{Eq. 2.4}$$

où k_{RP} , a_{RP} et β sont les coefficients de Redlich-Peterson. Mathématiquement, ce modèle présente cependant un défaut important, puisqu'il génère parfois une courbe dont la pente est négative à haute concentration.

Quant au modèle de Tóth, aussi utilisé pour décrire des isothermes de type L2 (voir équation 2.5), il est dérivé de celui de Langmuir, mais permet de prendre en compte les surfaces hétérogènes [58]. Il suppose aussi que la majorité des sites ont une énergie d'adsorption inférieure à l'énergie d'adsorption maximale.

$$q_e = \frac{k_T C_e}{[\alpha_T + C_e^T]^{1/T}} \quad \text{Eq. 2.5}$$

où k_T et α_T sont les coefficients de Tóth reliés respectivement à l'adsorption maximale et au potentiel adsorbant, tandis que T caractérise l'hétérogénéité de l'adsorbant.

2.3.3 Cinétiques

La cinétique d'adsorption d'une molécule sur un solide dépend de plusieurs étapes. Tout d'abord, la molécule doit diffuser dans la phase liquide, jusqu'à atteindre l'adsorbant; il s'agit du transport externe. Ensuite, l'adsorbant doit diffuser à l'intérieur des pores. La diffusion dans les macropores n'est pas influencée par la surface de l'adsorbant, alors que la diffusion dans les micropores, ou dans un gel, se produit sous l'influence de la surface. Une fois que l'adsorbant a diffusé jusqu'au site, la réaction molécule-solide, ou l'adsorption à proprement parler, est la dernière étape. Celle-ci n'est habituellement pas déterminante dans la cinétique globale du processus d'adsorption. Différents modèles sont disponibles pour décrire les cinétiques d'adsorption. Le pseudo premier ordre (équations 2.6 et 2.8) et le pseudo second ordre (équations 2.7 et 2.9) sont les deux modèles les plus fréquemment utilisés. Sous leur forme différentielle, ces deux modèles sont exprimés comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Eq. 2.6}$$

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq. 2.7}$$

où t représente le temps, q_t la quantité adsorbée à un temps donné, q_e la quantité adsorbée à l'équilibre, et où k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse de premier et de second ordre respectivement.

L'intégration des équations en utilisant $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q$ à $t = t$ donne les équations suivantes :

$$q = q_e - \frac{q_e}{e^{k_1 t}} \quad \text{Eq. 2.8}$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Eq. 2.9}$$

Ces deux équations sont surtout applicables à l'adsorption sur des surfaces non poreuses. En effet, lorsque la surface est poreuse, la diffusion intraparticulaire est souvent l'étape limitante. Dans ce cas, l'équation développée par Weber et Morris (équation 2.10) [59] peut être utilisée pour modéliser la cinétique :

$$q_t = k_i(t^{0,5} + C) \quad \text{Eq. 2.10}$$

où k_i est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire.

2.3.4 Adsorbants

- **Charbon activé**

On reconnaît généralement que le charbon actif est un des adsorbants les plus efficaces pour retirer des contaminants organiques de l'eau [41]. On rapporte des efficacités de 90 % pour l'enlèvement de la couleur, de la DBO et de la DCO [60]. Le charbon actif est plus performant à bas pH, puisque cela limite la solubilité des différentes substances. De plus, il adsorbe préférentiellement les sucres hydrophobes et les substances de haut poids moléculaire. Il perd cependant de son efficacité à haute température, et celle de l'eau blanche est d'environ 50°C. Le charbon actif utilisé à forte dose (150 mg/L) permet malgré tout d'obtenir une eau blanche de bonne qualité, qui peut contenir aussi peu que 7,6 mg/L de carbone organique total [41].

Le charbon actif peut se présenter sous forme granulaire ou en poudre. Si la forme en poudre amène une meilleure cinétique, elle est cependant plus difficile à séparer par des procédés physiques une fois que l'adsorption s'est produite [41]. Une fois que le charbon actif est saturé de contaminants, il est possible de le régénérer de façon thermique, par

calcination, limitant ainsi l'achat de charbon actif neuf. Cette méthode de traitement reste tout de même assez coûteuse. En effet, le charbon actif est cher et il est toujours nécessaire d'en ajouter, car les pertes attribuables à l'attrition sont inévitables. De plus, la régénération requiert beaucoup de manipulations et se fait souvent à l'extérieur de l'usine, ce qui amène des coûts importants.

- **Silices modifiées**

Les gels de silice peuvent être formés de deux façons [18], soient par polymérisation d'acide silicique et par agrégation de particules de silice colloïdale. Commercialement, la première façon est la plus fréquemment utilisée et consiste à mélanger du silicate de sodium avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique [18]. Il est aussi possible de procéder par une technique sol-gel, en utilisant comme précurseur des alkoxydes. Ces derniers sont hydrolysés et polymérisés en solution, formant un gel qui est par la suite lavé, séché et activé [18].

Les gels de silice sont largement utilisés en chromatographie. En effet, ceux-ci possèdent des groupements silanols (Si-OH) qui permettent d'y greffer des organosilanes (voir Figure 2.3). Le greffage résulte de la condensation des OH de la silice avec ceux produits par l'hydrolyse de l'organosilane [61]. Ces derniers, greffés par un lien covalent, peuvent contenir différents groupements fonctionnels, permettant ainsi de cibler la molécule à adsorber par affinité chimique.

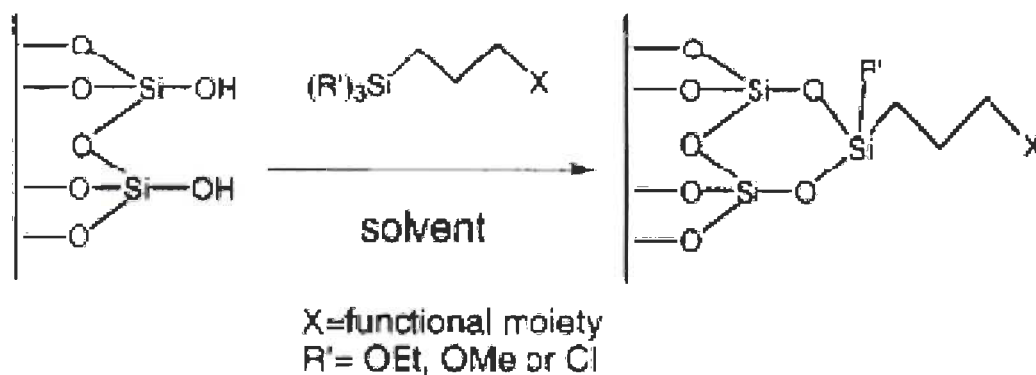


Figure 2.3 Modification par silanisation avec un organosilane [62]

Les organosilanes comprenant des groupements amines, tel le 3-aminopropyl-triméthoxysilane, sont parmi les plus utilisés [18]. Les silices modifiées comprenant des groupements amines sont chargées positivement pour une large gamme de pH. Elles peuvent donc adsorber des composés anioniques, par exemple des oligonucléotides d'acide désoxyribonucléique (ADN) [63], des encres anioniques [64] et du PGA [29].

- **Alumine**

L'alumine est produite commercialement par la déshydratation ou l'activation de trihydrate d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) [18]. Celui-ci est chauffé à des températures pouvant atteindre 1200°C , formant ainsi différentes structures cristallines de grande surface spécifique [18]. L'alumine est ensuite traitée avec des acides ou des bases, afin d'ajuster le pH qu'aura l'adsorbant en solution (environ 4,5 pour les alumines acides, 7 pour les alumines neutres et 10 pour les alumines basiques).

Comme le point isoélectrique (point de charge zéro) de l'alumine se situe entre 8 et 10 [18], son pH en solution détermine le type de composés qu'elle peut adsorber. Lorsque le pH est inférieur au point isoélectrique, l'alumine est chargée positivement et peut donc être utilisée pour adsorber des composés anioniques. Elle a par exemple été utilisée pour l'adsorption d'acides acrylique et maléique [65], ainsi que de salicylate [66].

- **Résines échangeuses d'ions**

Les groupements fonctionnels des résines échangeuses d'ions déterminent la force de leur charge négative ou positive. Le plus souvent, les résines échangeuses de cations contiennent des groupements acide sulfonique (fort) ou acide carboxylique (faible). Quant aux résines échangeuses d'anions, elles contiennent surtout des groupements ammonium (fort) ou amine tertiaire (faible).

Les résines sont caractérisées par leur fonctionnalité aussi bien que par leur support physique. Il en existe en effet deux types : soient les résines de type gel (microporeuses) et les résines macroporeuses. Les résines de type gel ne contiennent pas de pores à proprement parler, car leur porosité est due à leur gonflement en présence de solvant.

Les résines échangeuses d'ions sont fabriquées par polymérisation selon les deux méthodes suivantes [67] :

- polymérisation de monomères monovinyls contenant des groupements acides ou basiques avec un monomère divinyl;
- polymérisation d'une matrice neutre, suivie de l'introduction de groupements acides ou basiques par des réactions polymériques analogues.

Les matrices macroporeuses sont obtenues par l'introduction de composés inertes dans le mélange de comonomères [67]. L'absence de ces composés inertes mène à une structure de type gel.

Les résines échangeuses d'anions ont été utilisées avec succès à maintes reprises pour adsorber des molécules organiques anioniques, telles que de l'acide lipoïque [68], de la sérualbumine bovine [69], ou des encres anioniques [70].

Chapitre 3 - Méthodologie

3.1 Préparation et caractérisation des solutions de contaminants

3.1.1 Acide polygalacturonique

L'acide polygalacturonique, utilisé sans purification additionnelle, a été fourni par Sigma-Aldrich (Canada). Il était extrait de l'orange, avait une masse moléculaire comprise entre 25 000 et 50 000 et sa pureté était supérieure à 91 %. Pour obtenir une solution-mère à 5000 ppm, le PGA a été dissous à 10 g/L dans l'hydroxyde de sodium (NaOH) à 0,1 M pendant 24 heures, après quoi le pH a été ajusté à 5 avec de l'acide chlorhydrique (HCl) à 0,1 M. Les dilutions ont été faites avec de l'eau déminéralisée ou avec de l'eau dont la concentration en NaCl était connue. La taille du PGA a été mesurée par une technique de diffusion de la lumière à l'aide d'un appareil Zetasizer Nano ZS de Malvern Instruments. La taille a été évaluée à 25°C, pH 7 et 0,1 M NaCl, après filtration à 0,2 µm afin de retirer les agrégats. Afin d'évaluer la densité de charge du PGA, il a été titré par un polymère cationique (poly-DADMAC à 0,001 N) à l'aide d'un appareil Müttek PCD-03. La densité de charge a été mesurée à des pH entre 4,5 et 6,5 et à des concentrations en NaCl inférieures à 0,005 M.

3.1.2 Acide abiétique

L'acide abiétique, utilisé sans purification additionnelle, a été fourni par Anachemia Chemicals. Pour obtenir une solution-mère à 500 ppm, l'acide abiétique a d'abord été dissous dans l'éthanol anhydre. Puis, le volume a été ajusté avec de l'eau déminéralisée afin d'avoir une solution finale à 2,5 % v/v d'éthanol. La solution a été ajustée à 0,01 M en NaCl et au pH désiré. Les dilutions ont été faites avec une solution de NaCl à 0,01 M, au pH désiré et comprenant 2,5 % d'éthanol v/v. Ce pourcentage d'éthanol a été choisi afin de permettre la dissolution de l'acide abiétique. Il ne devrait cependant pas avoir d'effet important sur l'adsorption, Ruixia et al. [68] ayant démontré qu'une concentration en éthanol inférieure à 5 % n'influence pas l'adsorption d'acide lipoïque

sur des résines échangeuses d'ions. La taille de l'acide abiétique et son potentiel zêta ont été mesurés à l'aide d'un appareil Zetasizer Nano ZS de Malvern Instruments, à des pH variant entre 3 et 9. La température était de 40°C pour la mesure du potentiel zêta et de 55°C pour la mesure de la taille. La variation de la taille des colloïdes en fonction de la température a aussi été mesurée à pH 5,5.

- **Potentiel zêta**

Le potentiel zêta ne représente pas directement la charge à la surface de la particule, mais plutôt le potentiel entre la surface et le plan de glissement. Ce dernier se situe à la limite de la couche diffuse, où les ions de charge opposée à la particule sont libres de bouger, tel que représenté à la figure 3.1.

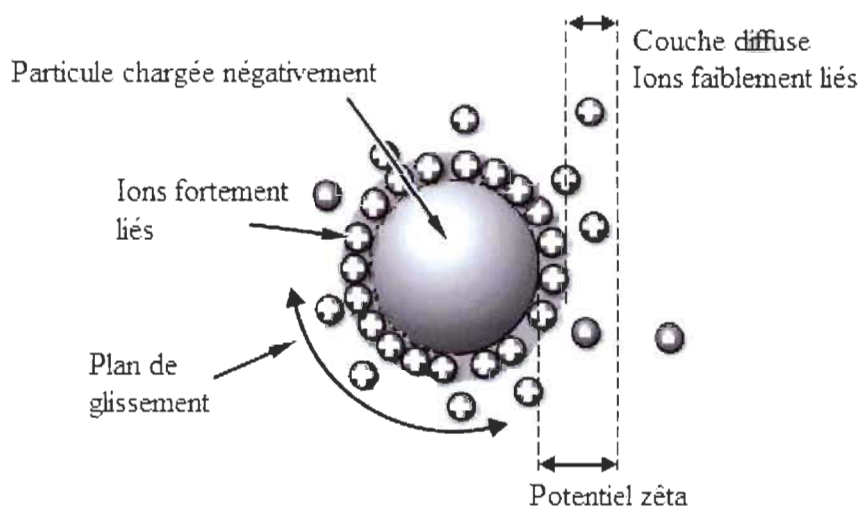


Figure 3.1 Potentiel zêta d'un colloïde, adapté de [71]

3.2 Adsorption du PGA sur les silices

Les propriétés des poudres de silice fonctionnalisées (voir Figure 3.2) sont résumées dans le tableau 3.1. Il s'agissait de silice « endcapped », c'est-à-dire que des groupements méthyles étaient greffés sur les groupements silanols n'ayant pas réagi lors de la silanisation. Avant leur utilisation, les poudres ont été filtrées sur un verre fritté de 15 μm et rincées à l'eau déminéralisée. Elles ont ensuite été dispersées dans l'eau pour

obtenir une suspension à 4,5 % massique. Les silices étaient utilisées pour les tests d'adsorption 45 minutes après leur dispersion.

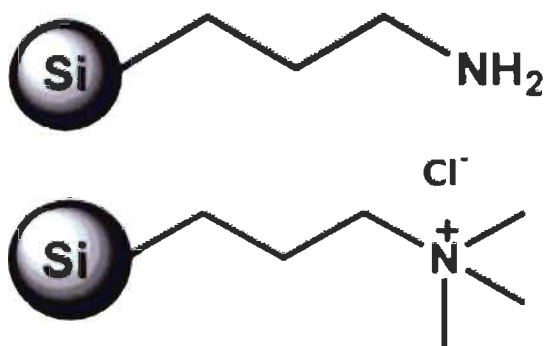


Figure 3.2 Poudres de silices Sil-Amine-1 et Sil-Amine-4

Tableau 3.1 Propriétés des poudres de silice modifiées

	Sil-Amine-1	Sil-Amine-4
Groupe ment fonctionnel	Amine primaire	Amine quaternaire
Taux de greffage (mmol/g)	1,53	1,08

Nota : La distribution de taille des poudres se situe entre 40 et 63 μm , avec une surface spécifique moyenne de 500 m^2/g . La taille des pores est de 6 nm.

Pour chaque essai d'adsorption, 10 mL de suspension de silice, 15 mL de solution de PGA à une concentration donnée et 5 mL d'eau ont été mélangés. Chacune de ces solutions avait préalablement été ajustée au pH et à la concentration en NaCl désirés. Les adsorptions ont été réalisées dans un bécher avec agitation magnétique. Ensuite, les solutions ont été filtrées sur un verre fritté dont la taille des pores était de 4-5,5 μm . Tous les essais d'adsorption ont été réalisés au moins en duplicata.

3.2.1 Mesure de l'adsorption du PGA et de la perte des groupements fonctionnels

Afin de quantifier l'adsorption du PGA, le carbone organique total (COT) dans les filtrats a été mesuré. Il a ainsi été possible de comparer la quantité de carbone organique,

donc de PGA, avant et après l'adsorption. Des échantillons témoins comprenant uniquement de la silice ont aussi été faits, afin de soustraire le carbone provenant de la perte des groupements fonctionnels. Cette perte de groupements a été évaluée en mesurant la quantité d'azote dans les échantillons après les essais d'adsorption, chaque mole d'azote correspondant à une mole d'amine primaire ou quaternaire. Les mesures de carbone et d'azote ont été faites en série sur un appareil Shimadzu TOC-V_{CPH} équipé d'une unité TNM-1, selon la méthode du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec [72] et à une température de 720°C.

La méthode de mesure du carbone et de l'azote à l'aide de cet appareil permet de détecter des concentrations aussi faibles que 1 ppm. Par contre, il est nécessaire d'être rigoureux pour éviter la contamination des échantillons car le carbone et l'azote sont abondants dans l'environnement. En effet, le COT est une mesure indirecte de la concentration en PGA et ne permet pas de différencier le carbone du PGA de celui provenant d'autres sources. La mesure au COT peut aussi poser des problèmes lorsque la concentration en sels des échantillons est élevée ($> 0,01$), car cela mène à une usure prématurée du tube de combustion.

3.2.2 Isothermes et cinétiques d'adsorption

Pour les deux poudres de silice, les isothermes ont été faites à une température de 20°C, un pH de 6,5 et une concentration en NaCl de 0,01 M. L'adsorption a été évaluée pour des concentrations initiales de PGA variant entre 25 et 250 ppm, le temps d'agitation étant fixé à 120 minutes. Les cinétiques d'adsorption ont été faites à une température de 20°C, un pH de 6,5 et une concentration en NaCl de 0,01 M. La concentration initiale de PGA était fixée à 200 ppm et le temps d'adsorption variait entre 30 et 150 minutes. La perte des groupements fonctionnels a aussi été évaluée en fonction du temps, le temps initial correspondant au moment de la dispersion des silices dans l'eau.

3.2.3 Influence du pH, de la température et de la concentration en NaCl

Afin d'évaluer l'adsorption et la perte des groupements fonctionnels dans différentes conditions de pH, de température et de concentration en NaCl, un plan factoriel

fractionnaire, qu'on retrouve dans le tableau 3.2, a été réalisé à l'aide du logiciel statistique JMP 7.

Tableau 3.2 Plan factoriel fractionnaire réalisé – Silices

Essai	Température (°C)	pH	C _{NaCl} (M)
1	20	6,5	0,01
2	50	4,5	0,01
3	50	6,5	0,1
4	20	4,5	0,1

Les quatre essais ont été effectués pour chacune des poudres de silice à une concentration en PGA de 200 ppm, le temps d'agitation étant fixé à 120 minutes. Les résultats ont ensuite été traités par JMP pour développer une modélisation de l'adsorption et de la perte des groupements fonctionnels.

3.2.4 Influence de l'agitation sur la perte des groupements fonctionnels

Afin de vérifier dans quelle mesure la méthode d'agitation par barreau magnétique influençait la perte des groupements fonctionnels sur la silice, différentes méthodes d'agitation ont été testées. Pour chaque méthode d'agitation, 0,1 g de Sil-Amine-4 a été dispersé dans 30 mL d'eau déminéralisée, sans ajustement de sel ni de pH. Le pH de la solution était donc d'environ 3,5. Pour cette expérience, les silices n'ont pas été rincées préalablement à leur dispersion. La silice a été agitée pendant 60 minutes à 20°C, puis la quantité de groupements perdus a été mesurée par dosage d'azote. Outre l'agitation magnétique, les silices ont été agitées mécaniquement par une hélice en téflon à 500 RPM, ainsi qu'à l'aide d'une table agitatrice oscillante à 225 RPM. Un témoin sans agitation a aussi été réalisé. Les silices ont été séchées à l'étuve à 60°C. Ensuite, des images des échantillons métallisés à l'or ont été prises à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL JSM-5500.

3.3 Adsorption du PGA sur l'alumine

L'alumine a été utilisée sans préparation additionnelle et provient de Sigma-Aldrich (Canada). La taille des particules variait entre 70 et 290 mesh (50-200 μm), avec une moyenne de 150 mesh (environ 100 μm). La surface spécifique était de 155 m^2/g et la taille des pores de 5,8 nm. Il s'agissait d'une alumine neutre, dont le pH en suspension variait entre 7 et 7,5. La masse volumique était de 4 000 g/cm^3 .

Pour chaque essai d'adsorption, 0,045 g d'alumine en poudre a été ajouté à 30 mL de solution de PGA à une concentration donnée. Les échantillons ont été agités dans un incubateur comprenant une table agitatrice à 225 RPM, puis filtrés sur un verre fritté dont la taille des pores était de 4-5,5 μm . Le filtrat a été récupéré et dilué par 5 pour l'analyse au COT, qui a permis d'évaluer la quantité de PGA adsorbé, tel qu'expliqué à la section 3.2.1. Des échantillons témoins comprenant uniquement de l'alumine ont aussi été faits, afin de soustraire le carbone provenant de l'adsorbant. Tous les essais ont été faits au moins en duplicata.

L'isotherme d'adsorption du PGA sur l'alumine a été faite à une température de 40°C, un pH de 5,5 et une concentration en NaCl de 0,01 M. Les échantillons ont été agités pendant 120 minutes et la concentration initiale de PGA variait de 100 à 400 ppm. Quant à la cinétique, elle a été effectuée dans les mêmes conditions de température, de pH et de concentration en NaCl, à une concentration initiale en PGA de 200 ppm et pour des temps d'agitation variant entre 30 et 240 minutes.

Le plan factoriel fractionnaire présenté au tableau 3.3 a aussi été réalisé avec JMP 7, afin d'évaluer l'influence du pH, de la température et de la concentration en sel sur l'adsorption. Les quatre essais ont été effectués à une concentration en PGA de 200 ppm, le temps d'agitation étant fixé à 120 minutes. Les résultats ont ensuite été traités par JMP pour développer une modélisation de l'adsorption.

Tableau 3.3 Plan factoriel fractionnaire réalisé – Alumine

Essai	Température (°C)	pH	C _{NaCl} (M)
1	25	7	0,005
2	55	4	0,005
3	25	4	0,015
4	55	7	0,015

3.4 Adsorption et désorption du PGA sur les résines échangeuses d'ions

Les résines échangeuses d'ions proviennent de Sigma-Aldrich (Canada). Leurs propriétés sont résumées dans le tableau 3.4. Deux d'entre elles sont de type gel, ou microporeux, les deux autres étant de type macroréticulaire, ou macroporeux. De plus, deux d'entre elles possèdent des groupements fonctionnels amine quaternaire; les deux autres possèdent des groupements amine tertiaire.

Tableau 3.4 Propriétés des résines échangeuses d'ions utilisées

Résine	IRA-67	IRA-402	Dowex MSA	Dowex WBA
Type	Gel	Gel	MR ¹	MR ¹
Matrice	Acrylique réticulé	Styrène DVB ²	Styrène DVB ²	Styrène DVB ²
Groupe amine	Tertiaire	Quaternaire	Quaternaire	Tertiaire
Capacité (meq/g)	5,6	4,1	3,7	4,2
Tmax (°C)	60	60	60	100
Contenu en eau (%)	55-65	52-56	56-66	50-60
Taille (mesh)	16-50	16-50	16-50	25-50

¹ MR : Macroréticulaire

² DVB : Divinylbenzène

Les résines ont été utilisées telles quelles. Pour chaque essai d'adsorption, 0,045 g de résine a été ajouté à 30 mL de solution de PGA à une concentration donnée. L'adsorption s'est déroulée dans un incubateur pourvu d'une table agitatrice à 225 RPM, après quoi le surnageant a été récupéré et dilué par 5 pour analyse au COT afin d'évaluer la quantité de PGA adsorbée, tel que décrit dans la section 3.2.1. Des échantillons témoins ont été faits, afin de soustraire le carbone provenant de l'adsorbant. Des essais préliminaires ont révélé que la quantité d'azote en solution était négligeable; elle n'a donc pas été mesurée systématiquement. Tous les essais ont été faits au moins en duplicata.

Afin de vérifier l'influence de la quantité d'adsorbant par rapport à la quantité de solution, des essais supplémentaires ont été effectués avec la résine IRA67. La quantité de résine variait entre 0,025 et 0,1 g, tandis que la concentration en PGA était fixée à 400 ppm, le temps de contact à 15 minutes, la température à 40°C, la concentration en NaCl à 0,01 M et le pH à 5,5.

3.4.1 Isothermes et cinétiques d'adsorption

Les isothermes pour chaque résine ont été faites à une température de 40°C, une concentration en NaCl de 0,01 M et un pH de 5,5. Le temps d'agitation était fixé à 15 minutes, et la concentration en PGA variait de 50 à 500 ppm. Deux isothermes supplémentaires ont été faites pour la résine IRA-67, à des températures de 25 et 55°C.

Quant aux études de cinétique, elles ont été effectuées dans les mêmes conditions, à une concentration en PGA de 400 ppm et pour des temps variant de 15 à 240 minutes, pour les résines IRA67 et Dowex MSA. Deux études de cinétique supplémentaires ont été faites pour la résine IRA-67, à des températures de 25 et 55°C.

3.4.2 Influence du pH, de la température et de la concentration en NaCl

Le plan factoriel fractionnaire réalisé est présenté au tableau 3.5. Celui-ci a été effectué pour chacune des quatre résines, et les résultats ont été analysés à l'aide du logiciel JMP 7.

Tableau 3.5 Plan factoriel fractionnaire réalisé – Résines échangeuses d’ions

Essai	Température (°C)	pH	C _{NaCl} (M)
1	25	7	0,005
2	55	4	0,005
3	25	4	0,015
4	55	7	0,015

3.4.3 Désorption du PGA

Afin d’évaluer la capacité des résines à long terme, la désorption du PGA sur la résine IRA67 a été testée. Pour ce faire, le PGA a d’abord été adsorbé sur la résine selon la méthode décrite à la section 3.4.1. La concentration initiale de PGA était de 400 ppm, la température de 40°C, le pH de 5,5 et la concentration en NaCl de 0,01 M. Le surnageant a été analysé par COT pour évaluer la quantité de PGA adsorbée sur la résine.

Pour la désorption, les résines ont d’abord été plongées dans 5 mL de NaOH à 0,1 M pendant 30 minutes. Ensuite, elles ont été rincées avec 200 mL d’eau déminéralisée, puis plongées dans l’eau déminéralisée pendant 30 minutes, avec agitation sur la table agitatrice à 225 RPM. Une fois les résines régénérées, ces dernières ont été réutilisées pour l’adsorption du PGA et leur capacité après régénération a été évaluée. Quatre cycles d’adsorption-désorption ont ainsi été réalisés.

D’autres méthodes de désorption peuvent être envisagées, par exemple par des solvants ou à l’aide d’ultrasons. Cette dernière méthode a donc aussi été testée à différentes intensités, pendant 15 minutes et en mode pulsé ou continu.

3.5 Adsorption de l’acide abiétique sur les résines échangeuses d’ions

Pour chaque essai d’adsorption, 0,045 g de résine a été ajouté à 30 mL de solution d’acide abiétique. L’adsorption s’est déroulée dans un incubateur doté d’une table

agitatrice réglée à 225 RPM. Après adsorption, le surnageant a été récupéré pour analyse (voir section 3.5.1). Tous les essais ont été faits au moins en duplicata.

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées avec les résines IRA67 et Dowex MSA à une température de 40°C, une concentration en NaCl de 0,01 M et un pH de 5,5. Les concentrations d'acide abiétique variaient entre 50 et 500 ppm et chaque échantillon était agité durant 15 minutes. Une isotherme supplémentaire a été effectuée à un pH de 7 pour la résine IRA67.

Pour ce qui est de l'étude de la cinétique, elle a été faite avec la résine IRA67, à une température de 40°C, un pH de 5,5 et une concentration en NaCl de 0,01 M. La concentration en acide abiétique était fixée à 200 ppm, tandis que le temps d'agitation variait entre 15 et 240 minutes.

Afin d'évaluer l'impact de la température, des essais supplémentaires ont été effectués à 25 et 55°C. La concentration en acide abiétique était de 200 ppm, le temps d'agitation de 15 minutes, la concentration en NaCl de 0,01 M et le pH de 5,5.

3.5.1 Mesure de l'adsorption de l'acide abiétique

La quantité d'acide abiétique dans la solution a été évaluée en mesurant sa turbidité à l'aide d'un turbidimètre Hach 2100N, selon la méthode du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec [73]. Avant la mesure, les échantillons étaient dilués d'un facteur de 5. Une droite de calibration reliant la concentration d'acide abiétique à sa turbidité a été réalisée pour chaque expérience. Dans tous les cas, cette droite avait un coefficient de régression supérieur à 0,99. La turbidité d'échantillons témoins comprenant uniquement de la résine et de l'eau déminéralisée a aussi été vérifiée.

3.6 Traitement mathématique des résultats

Pour chacun des essais, la comparaison entre la concentration initiale de contaminants et sa concentration finale a permis, par bilan de masse, de déduire la quantité de contaminant adsorbé par gramme d'adsorbant (silice, alumine ou résine).

Les résultats des isothermes d'adsorption et des études de cinétique ont été analysés à l'aide du logiciel JMP 7. Pour chacune des isothermes, une régression non linéaire par la méthode des moindres carrés résiduels a été réalisée selon les modèles suivants : Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Redlich-Peterson et Tóth (voir section 2.3.2). Ces modèles ont été sélectionnés selon la méthode qualitative présentée par Hinz [54]. Quant aux cinétiques, une régression non linéaire a été réalisée selon les modèles de pseudo premier ordre, pseudo second ordre ainsi que Weber et Morris (voir section 2.3.3). La SCR (somme des carrés résiduels) est le paramètre qui est minimisé par la régression non-linéaire. L'adéquation des différents modèles est ensuite évaluée en comparant leur REQM (racine de l'erreur quadratique moyenne). Plus la REQM est basse, plus les points sont près de la courbe et meilleur est le modèle pour décrire l'adsorption.

Chapitre 4 - Résultats et discussion

4.1 Caractérisation des contaminants

4.1.1 Acide polygalacturonique

La mesure de la taille des molécules de PGA à l'aide du Zetasizer a révélé que celle-ci était de 10 ± 3 nm. Cette taille est du même ordre de grandeur que celles retrouvées par Yapo et al. [74]. Ces derniers ont caractérisé différentes pectines contenant plus de 98 % molaire d'acide polygalacturonique et ont retrouvé des rayons de giration variant entre 8,8 et 9,6 nm. Les pectines analysées par Yapo et al. avaient cependant des masses moléculaires variant entre 17 000 et 20 600. Une taille de 10 nm n'est donc pas représentative d'un PGA ayant une masse moléculaire entre 25 000 et 50 000, qui est la valeur spécifiée par le fabricant. Il est donc fort probable que les molécules de PGA aient été hydrolysées lors de leur dissolution en milieu fortement alcalin (NaOH 0,1 M), diminuant ainsi leur masse moléculaire [75]. De plus, la distribution de taille n'était pas monomodale, suggérant une agrégation du PGA.

Il est bien connu que le PGA forme des agrégats en présence de sel [75,76], ceux-ci n'étant pas complètement retirés par une filtration sur membrane de $0,2 \mu\text{m}$ [77]. La taille moyenne des agrégats retrouvés sans filtration préalable variait entre 40 et 300 nm. Cette taille est dans le même ordre de grandeur que celle retrouvée par Lima et al. [76] à une concentration en sel de 0,1 M, qui varie entre 138 et 195 nm. La taille des agrégats et des molécules libres ne semblait pas influencée par le pH, la température ou la concentration en sel.

Quant à la densité de charge du PGA, celle-ci augmentait avec le pH, en raison de l'ionisation des groupements carboxyles. Elle se situait donc à $7,27 \pm 0,08$ meq/g à pH 5,5 et à $9,6 \pm 0,2$ meq/g à pH 6,5.

4.1.2 Acide abiétique

La dissolution de l'acide abiétique dans l'éthanol, puis sa dispersion dans l'eau, ont généré des colloïdes dont la taille moyenne était de 130 ± 20 nm à pH 5,5. La distribution monomodale de la taille des particules (voir Figure 4.1) confirme qu'il s'agissait bel et bien d'une dispersion colloïdale. La taille mesurée est cependant inférieure à celle de 0,2 à 2 μ m retrouvée par Allen lors de son étude des colloïdes [78]. Il est probable que cette différence de taille soit simplement due à l'utilisation d'une seule substance, soit l'acide abiétique, pour la formation des colloïdes. En effet, le cœur d'une particule de poix est composé surtout de substances hydrophobes, alors que les acides gras et résiniques se retrouvent majoritairement à la surface [22]. L'absence de substances hydrophobes résulte donc en un cœur moins volumineux et peut expliquer la plus petite taille des colloïdes composés uniquement d'acide abiétique. Ces colloïdes devraient cependant avoir des propriétés semblables aux particules de poix retrouvées dans l'industrie, puisque la partie extérieure détermine la charge, la réactivité, la stabilité et la tendance à former des dépôts [22].

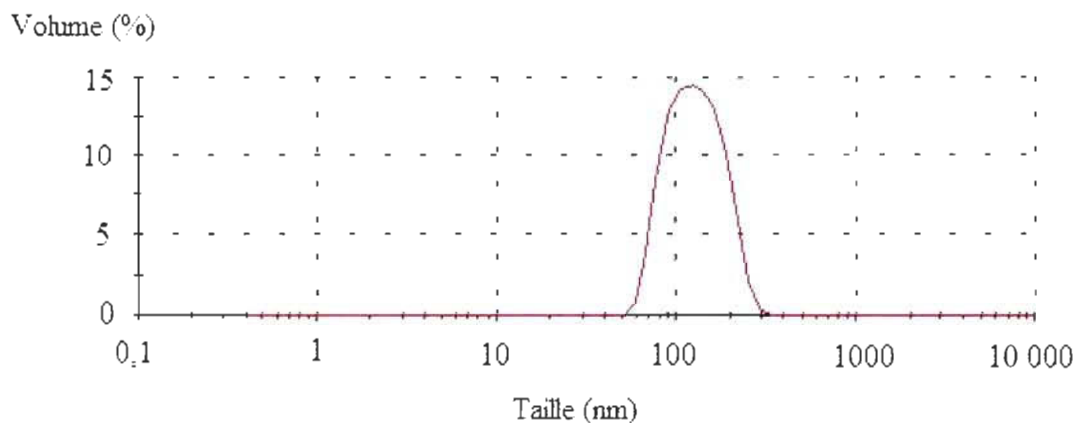


Figure 4.1 Distribution de la taille des colloïdes d'acide abiétique à pH 5,5

La figure 4.2 montre la variation du potentiel zêta avec le pH. Les colloïdes d'acide abiétique étaient chargés négativement pour toutes les valeurs de pH étudiées, ce qui est

conforme à ce qui a été retrouvé par Allen [78]. Ce dernier a observé que les particules de poix sont chargées négativement à des pH entre 2 et 11. Cette charge est due aux acides gras et résiniques dissociés en surface de la particule.

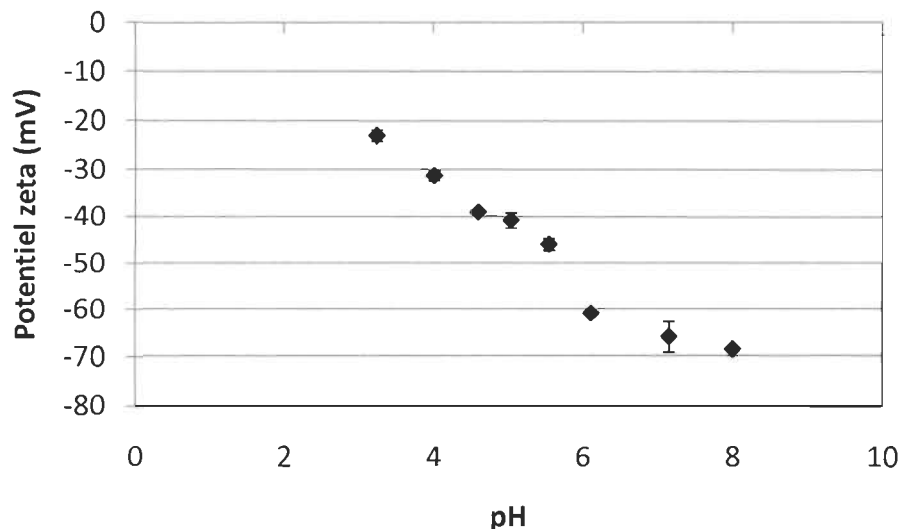


Figure 4.2 Diminution du potentiel zêta des colloïdes d'acide abiétique avec le pH

On peut en effet observer une diminution du potentiel zêta lorsque le pH augmente (figure 4.2), attribuable à l'ionisation des groupements carboxyles en surface des colloïdes d'acide abiétique.

On observe aussi une baisse de la taille des colloïdes d'acide abiétique lorsque le pH augmente (figure 4.3). Cependant, l'influence du pH sur la taille des colloïdes ne commence à être significative qu'en haut du pKa de l'acide abiétique, qui est de 6,18 à 50°C [32]. En effet, cela coïncide avec une augmentation marquée de la charge négative des particules. Cette augmentation de charge mène généralement à la formation d'une plus grande quantité de particules ayant une plus petite taille [79]. Ce changement dans la distribution de la taille des particules peut être observé à la figure 4.4.

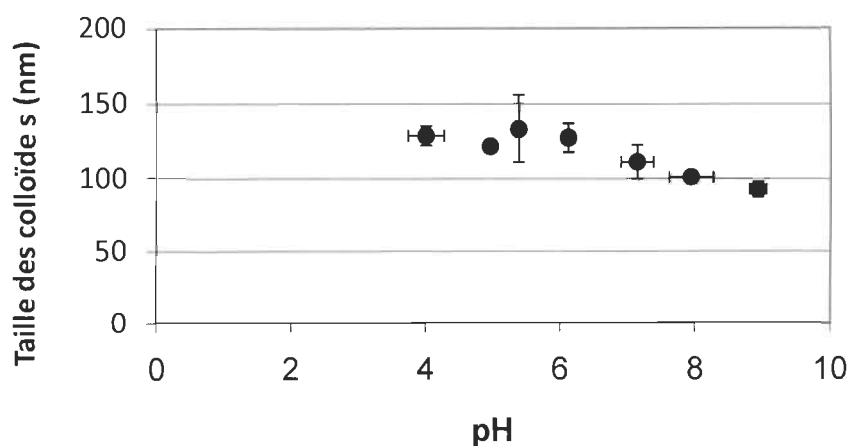


Figure 4.3 Diminution de la taille des colloïdes d'acide abiétique avec le pH

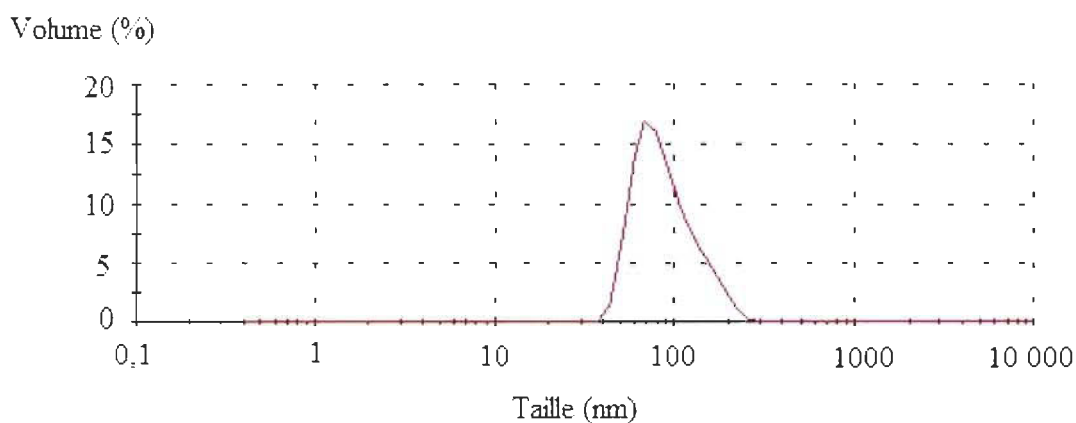


Figure 4.4 Distribution de la taille des colloïdes d'acide abiétique à pH 7

La taille des colloïdes était aussi influencée par la température (voir Figure 4.5). Le comportement observé s'apparentait à celui retrouvé par Nylund et al. [80]. Leurs recherches ont montré qu'à un pH de 5,5, une hausse de la température de 25 à 40°C amène une baisse de la turbidité, c'est-à-dire une hausse de la taille des colloïdes. Par

contre, une hausse de 40 à 55°C provoque peu de changements. Les auteurs ont attribué cette agrégation à une moins bonne stabilisation stérique du système par les polymères dissous. Comme les colloïdes d'acide abiétique n'étaient pas stabilisés par des polymères dissous dans le cas présenté ici, une hausse de la température a probablement augmenté l'agrégation conformément à l'équation de Smoluchovski [79]:

$$-\frac{dN}{dt} = \frac{4kTN^2}{3\mu} \quad \text{Eq. 4.1}$$

où N est la quantité de particules, k la constante de Boltzman, T la température, t le temps et μ la viscosité du liquide.

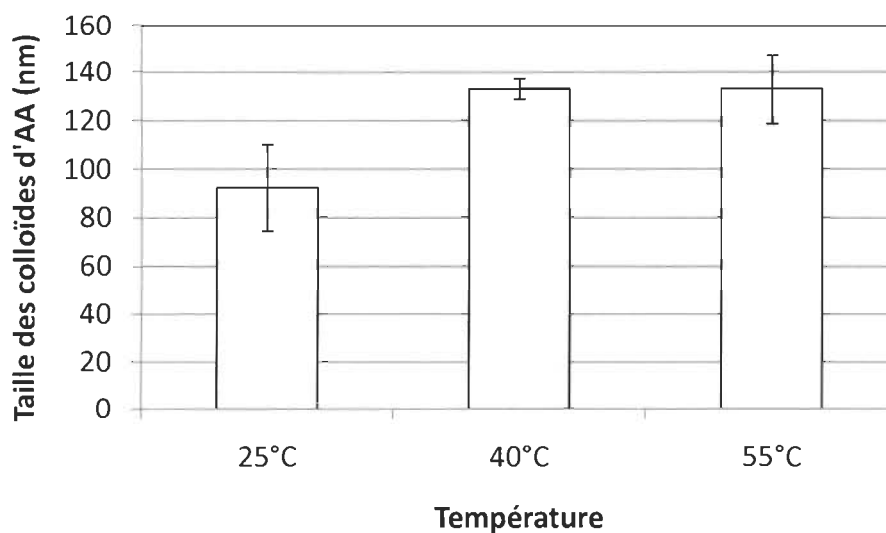


Figure 4.5 Variation de la taille des colloïdes d'acide abiétique avec la température à pH 5,5.

Ce comportement n'a cependant pas été retrouvé dans toutes les études, puisque Richardson et al. [81] ont plutôt observé une baisse de la taille des colloïdes avec l'augmentation de la température. Ils ont attribué cette baisse à une double couche électronique plus épaisse (équation 4.2), ce qui empêche les particules d'entrer suffisamment en contact pour s'agglomérer :

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{2 Z^2 e^2 n_0}} \quad \text{Eq. 4.2}$$

où $1/\kappa$ est l'épaisseur de la double couche, ϵ est la permittivité de l'eau, k est la constante de Boltzman, T est la température, Z est la valence des électrolytes, e est la charge d'un électron et n_0 est le nombre d'ions par unité de volume.

Conformément à l'équation 4.2, la quantité de sel devrait aussi influencer la taille des colloïdes. En effet, l'augmentation du nombre d'ions par unité de volume n_0 amène une diminution de l'épaisseur de la double couche, donc une agglomération accrue produisant des colloïdes de plus grande taille. Cependant, comme les expériences d'adsorption ont toutes été effectuées à la même concentration en sel de 0,01M, l'impact de la concentration en sel sur la taille des colloïdes n'a pas été étudié.

4.2 Adsorption sur les silices

4.2.1 Isothermes

Les isothermes d'adsorption du PGA sur les deux silices sont représentées dans la figure 4.6. La quantité maximale adsorbée était atteinte à une concentration initiale en PGA d'environ 50 ppm pour la Sil-Amine-4 (35 mgPGA/gSilice \pm 5) et 100 ppm pour la Sil-Amine-1 (11 mgPGA/gSilice \pm 4). La Sil-Amine-4 avait donc une capacité d'adsorption 3 fois plus grande que la Sil-Amine-1. Les capacités d'adsorption obtenues correspondent à 0,31 meq/mmol de groupement fonctionnel sur la Sil-Amine-4 et à 0,07 meq/mmol sur la Sil-Amine-1.

La capacité théorique est donc largement supérieure à la capacité observée ici. Cela est probablement dû à la taille du PGA, qui était d'environ 10 nm. La molécule ne pouvait donc pas pénétrer dans les pores des silices, qui ont un diamètre de 6 nm. Comme la majeure partie des groupements se retrouve dans les pores, seule la faible proportion des groupements en surface pouvait être utilisée pour adsorber le PGA.

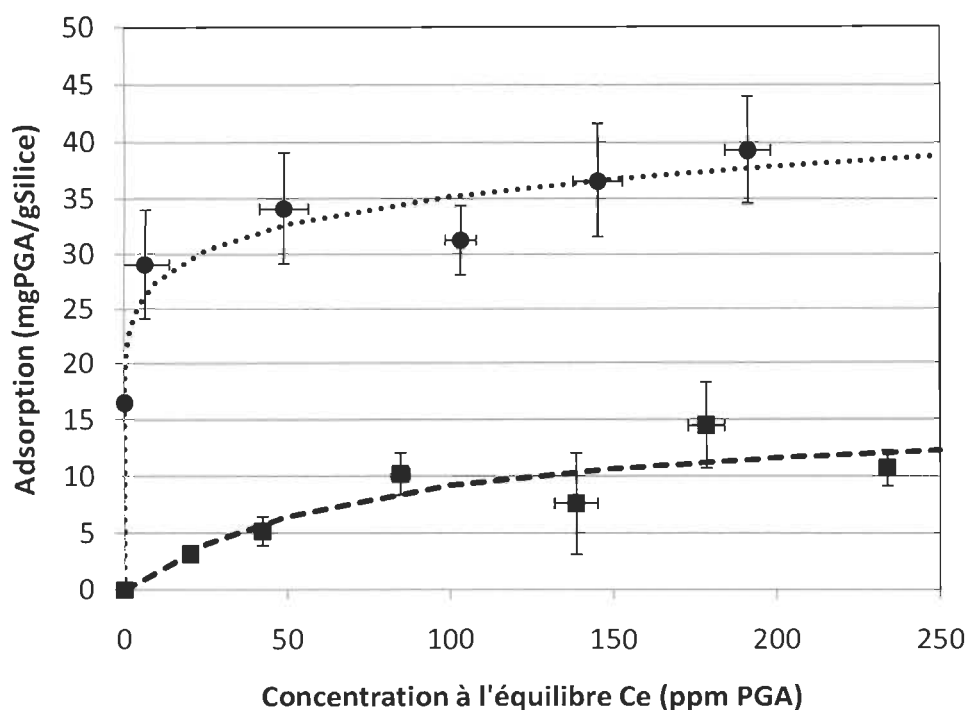


Figure 4.6 Isothermes d'adsorption du PGA sur les poudres de silice Sil-Amine-4 (●) et Sil-Amine-1 (■). pH 6,5, 0,01M NaCl, 25°C, 120 minutes.

Parmi les différents modèles d'isothermes testés, celui de Langmuir correspondait le mieux aux valeurs obtenues pour l'adsorption du PGA sur la silice Sil-Amine-1, comme on peut le voir dans le tableau 4.1. L'adsorption du PGA sur la silice modifiée par un groupement amine primaire semble donc être de type monocouche. Ce modèle classique a été retrouvé dans plusieurs cas d'adsorption de composés anioniques sur des silices modifiées, par exemple pour des oligonucléotides d'ADN [63], des encres anioniques [64] et de la sérumalbumine humaine [82].

Quant à l'adsorption sur la Sil-Amine-4, elle était bien représentée par le modèle de Freundlich, ce qui suggère qu'elle était de type multicouche (voir Tableau 4.2). Tous les modèles à trois paramètres (Redlich-Peterson, Langmuir-Freundlich et Tóth) étaient aussi adéquats pour décrire l'adsorption du PGA sur la Sil-Amine-4, mais l'amélioration sur la racine de l'erreur quadratique moyenne était inférieure à 6 %. Comme ceci est dû

en grande partie à la plus grande flexibilité des modèles à trois paramètres, le modèle le plus simple a été choisi pour représenter l'adsorption. Le modèle de Freundlich étant empirique, il est retrouvé beaucoup plus rarement dans la littérature. Il a cependant été utilisé par Özcan et al. pour décrire l'adsorption d'une encre anionique sur une sépiolite modifiée contenant des groupements ammonium [83].

Tableau 4.1 Paramètres des modèles d'isothermes – PGA sur Sil-Amine-1

Modèle	SCR ¹	REQM ²	Paramètres		
			L/g	L/mg	
Langmuir	23,19	2,15	$k_L = 0,220$	$a_L = 1,39E-2$	
Freundlich	26,41	2,30	$a_F = 1,07$		$b_F = 0,452$
Langmuir-Freundlich	22,60	2,38	$k_{LF} = 5,57E-2$	$a_{LF} = 4,22E-3$	$b_{LF} = 1,40$
Redlich-Peterson	22,46	2,37	$k_{RP} = 0,163$	$a_{RP} = 1,05E-3$	$\beta = 1,406$
Tóth	22,51	2,37	$k_T = 12,4^3$	$\alpha_T = 7,79E3^4$	$T = 2,04$

¹ SCR : Somme des carrés résiduels

² REQM : Racine de l'erreur quadratique moyenne

³ Unités : mg/g

⁴ Unités : mg/L

Tableau 4.2 Paramètres des modèles d'isothermes – PGA sur Sil-Amine-4

Modèle	SCR	REQM	Paramètres		
			L/g	L/mg	
Langmuir	55,06	3,32	$k_L = 130$	$a_L = 3,76$	
Freundlich	32,61	2,55	$a_F = 21,5$		$b_F = 0,107$
Langmuir-Freundlich	25,97	2,55	$k_{LF} = 44,0$	$a_{LF} = 1,01$	$b_{LF} = 0,319$
Redlich-Peterson	23,03	2,40	$k_{RP} = 267$	$a_{RP} = 10,6$	$\beta = 0,928$
Tóth	25,49	2,52	$k_T = 46,6^1$	$\alpha_T = 0,188^2$	$T = 0,223$

¹ Unités : mg/g

² Unités : mg/L

La valeur plus élevée de l'adsorption au plateau pour la Sil-Amine-4 et son atteinte à une concentration en PGA plus basse montrent que dans les conditions étudiées, l'affinité du PGA était meilleure pour un groupement amine quaternaire que pour un groupement amine primaire. En effet, Schwarz et al. [84] ont démontré qu'une densité de charges élevée permet d'augmenter la valeur au plateau lors de l'adsorption d'un polyélectrolyte sur une surface de charge opposée. Or, à un pH de 6,5, la densité de charges positives était beaucoup plus élevée sur la Sil-Amine-4 que sur la Sil-Amine-1. Ceci peut aussi expliquer pourquoi l'adsorption sur la Sil-Amine-4 était de type multicouche. En effet, comme l'affinité de la Sil-Amine-4 avec le PGA était plus importante, les interactions pouvaient avoir une plus grande portée. Mori et Imae [85] en sont venus à une conclusion semblable après avoir étudié l'adsorption de sérumalbumine bovine sur du mica à pH 3 et 6, produisant respectivement une adsorption monocouche et multicouche. Les auteurs ont proposé qu'une meilleure affinité à pH 6 permet la formation de couches supplémentaires par une meilleure portée des interactions.

4.2.2 Cinétiques

La quantité de PGA adsorbé sur la silice augmentait aussi avec le temps de contact (voir Figure 4.7). L'équilibre semblait être atteint après environ 90 minutes pour les deux poudres de silice. Ce temps est contraignant car il limite le débit d'eau blanche qu'il est possible de traiter. Il est cependant conforme à ceux retrouvés dans la littérature pour l'adsorption de molécules anioniques sur des silices modifiées, variant entre 25 et 300 minutes [63,64].

Parmi les différents modèles testés, la cinétique d'adsorption de deuxième ordre est celle qui est la plus adéquate pour décrire l'adsorption du PGA sur les deux silices modifiées (voir Tableau 4.3). Ce modèle est représentatif d'une adsorption en surface et appuie l'affirmation selon laquelle le PGA, en raison de sa grande taille (10 nm), ne pouvait pas pénétrer dans les pores de la silice (6 nm).

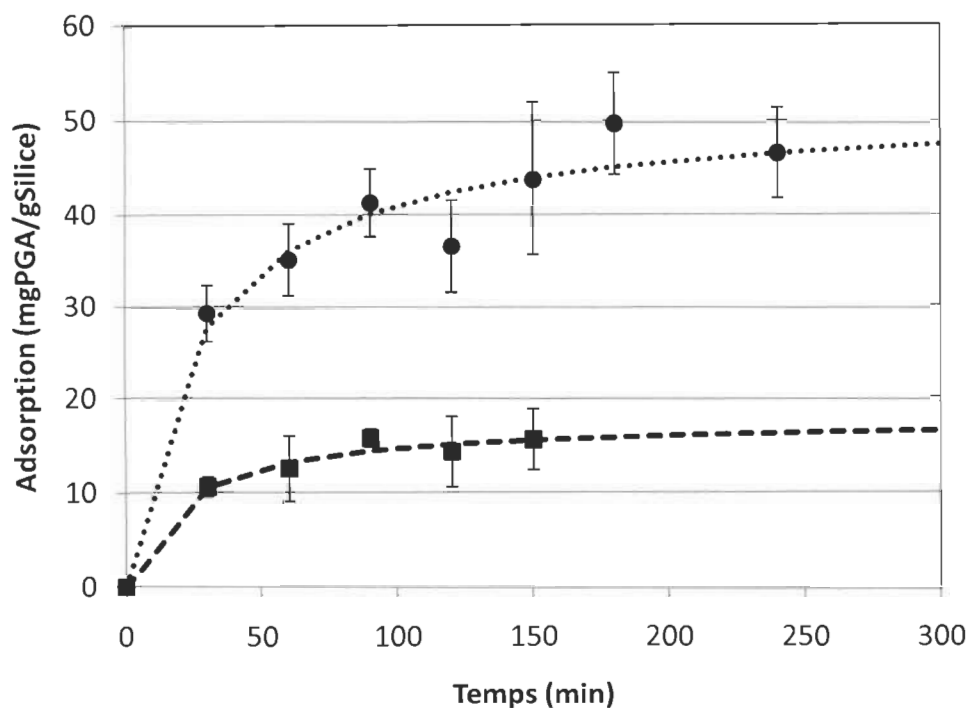


Figure 4.7 Cinétiques d'adsorption du PGA sur les poudres de silice Sil-Amine-4 (●) et Sil-Amine-1(■). pH 6,5, 0,01M NaCl, 25°C, 200 ppm PGA.

Tableau 4.3 Paramètres des modèles de cinétiques – PGA sur silices

	Modèle	SCR	REQM	Paramètres	
Sil-Amine-1	1 ^{er} ordre	3,14	0,89	$q_e = 15,3$	$k_1 = 0,89$
	2 ^e ordre	2,92	0,85	$q_e = 17,7$	$k_2 = 2,84E-3$
	Weber-Morris	16,61	2,04	$C = 1,35$	$k_i = 1,28$
Sil-Amine-4	1 ^{er} ordre	90,55	3,89	$q_e = 44,84$	$k_1 = 2,89E-2$
	2 ^e ordre	60,25	3,17	$q_e = 51,6$	$k_2 = 7,51E-4$
	Weber-Morris	205,27	5,85	$C = 2,46$	$k_i = 2,99$

Nota : Unités : q_e (mg/g), k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), C ($\text{min}^{0,5}$), k_i ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$)

4.2.3 Influence du pH, de la température et de la concentration en NaCl sur l'adsorption

Le tableau 4.4 présente les résultats obtenus pour le plan factoriel fractionnaire fourni par le logiciel JMP 7.

Tableau 4.4 Résultats du plan expérimental – Silices : Adsorption

T° (°C)	pH	C _{NaCl} (M)	Adsorption (mg PGA/g silice)	
			Sil-Amine-4	Sil-Amine-1
20	6,5	0,01	38	17
50	4,5	0,01	27	24
50	6,5	0,1	33	32
20	4,5	0,1	33	40

Nota : Concentration initiale en PGA de 200 ppm, 120 minutes.

Les isothermes (Figure 4.6) et les cinétiques (Figure 4.7) montrent une plus grande capacité d'adsorption de la Sil-Amine-4 par rapport à la Sil-Amine-1. En observant le tableau 4.4, on peut cependant constater que ceci n'est pas toujours le cas, dépendamment des conditions de température, de pH et de concentration en NaCl. Cela suggère que le mécanisme d'adsorption du PGA n'était pas le même sur les deux types de silice, donc qu'il ne s'agissait pas uniquement d'interactions ioniques. Le traitement de ces résultats avec le logiciel a permis de modéliser l'adsorption et la perte de groupements fonctionnels selon le pH, la température et la concentration en NaCl (Tableau 4.5).

Tout d'abord, les résultats ont montré qu'une hausse de la température de 20 à 50°C provoquait une diminution de l'adsorption du PGA sur la Sil-Amine-4, alors que l'adsorption sur la Sil-Amine-1 n'était pas influencée. Théoriquement, une hausse de température devrait provoquer une diminution des interactions de type électrostatique, telles l'attraction ionique, les forces de van der Waals ou les liens hydrogène [82], puisque ces interactions sont exothermiques. Cette diminution est d'autant plus significative que l'énergie d'adsorption est élevée. Il est donc possible que l'adsorption

sur la Sil-Amine-4 soit due à des interactions de plus haute énergie, par exemple l'attraction ionique par rapport aux liens hydrogène. Ceci expliquerait pourquoi elle était plus affectée que la Sil-Amine-1 par l'augmentation de température. Dans les deux cas, l'efficacité des silices aux températures normalement retrouvées dans l'industrie, soit aux alentours de 50°C, ne devrait pas être compromise.

Tableau 4.5 Modélisation de l'adsorption – Silices

	Modélisation de l'adsorption	
	Sil-Amine-4	Sil-Amine-1
R²	0,7824	0,9713
Ordonnée à l'origine	32,69	28,08
Effet température	-2,70	¹
Effet C_{NaCl}	¹	8,02
Effet pH	2,41	-3,64

Nota : Adsorption (mgPGA/g) = Ordonnée à l'origine + Effet température x (Température – 35)/15 + Effet C_{NaCl} x (C_{NaCl} – 0,055)/0,045 + Effet pH x (pH-5,5)

Les valeurs de p sont inférieures à 0,0001.

¹ Aucun effet significatif dans un intervalle de confiance de 5%.

Les effets du pH et de la concentration en sel peuvent donner des indices supplémentaires sur le type d'interactions entre le PGA et les silices modifiées. L'effet du pH est directement relié à la densité de charges sur la surface de la silice et à la densité de charges du PGA. Comme le pKa du PGA est de 3,5 [29], la molécule était ionisée pour les deux valeurs de pH étudiées. Par contre, sa densité de charge était plus élevée à pH 6,5 qu'à pH 4,5. La densité de charge positive sur la Sil-Amine-4 n'est quant à elle pas influencée par le pH, car un groupement amine quaternaire est toujours chargé positivement. C'est pourquoi une hausse du pH, en amenant l'ionisation des groupements carboxyles du PGA, a amené une augmentation de l'adsorption sur la Sil-Amine-4. Ce comportement a aussi été retrouvé dans le cas d'adsorption de la sérumalbumine bovine sur une résine modifiée par un groupement amine quaternaire [69]. Ceci appuie la présence d'attractions ioniques entre le PGA et la Sil-Amine-4 dans les conditions étudiées. Pour ce qui est de la Sil-Amine-1, la hausse du pH de 4,5 à 6,5

amenait une baisse de l'adsorption, malgré la plus grande ionisation des groupements carboxyles du PGA. Balladur et al. [63] ont observé le même comportement pour l'adsorption d'oligonucléotides de l'ADN sur une silice modifiée par un groupement amine primaire. La baisse de l'adsorption peut être due à une moins forte densité de charges positives sur la Sil-Amine-1 avec l'augmentation du pH. Elle peut aussi être due à la présence de liens hydrogène entre le PGA et le groupement amine primaire. Comme l'adsorbabilité d'une molécule par liens hydrogène diminue lorsqu'elle est ionisée, le PGA pourrait s'adsorber plus facilement sur la Sil-Amine-1 à pH faible.

La présence de liens hydrogène est appuyée par l'effet du sel sur l'adsorption. En général, une augmentation de la concentration en sel réduit les interactions ioniques par écrantage, diminuant ainsi l'adsorption de molécules anioniques sur des particules de charge opposée [63,69,82]. Par contre, une concentration en sel élevée diminue aussi la répulsion entre les segments du polyélectrolyte et amène la formation de boucles et de queues, ce qui peut amener une hausse de l'adsorption si des interactions autres qu'ioniques sont en jeu [84,86]. Tout dépend donc de l'importance des forces ioniques par rapport aux autres types d'interactions (hydrophobe-hydrophobe, van der Waals, liens hydrogène...). Dans le cas du PGA, l'augmentation de la concentration en NaCl de 0,01 à 0,1 M n'avait aucun impact sur l'adsorption sur la Sil-Amine-4, mais augmentait l'adsorption sur la Sil-Amine-1 (voir Tableau 4.5). Les résultats obtenus suggèrent que l'adsorption sur la Sil-Amine-4 était due majoritairement à des attractions ioniques, tandis que l'adsorption sur la Sil-Amine-1 était plutôt gouvernée par des interactions autres qu'ioniques. Il est donc fort probable que des liens hydrogène se formaient entre le groupement amine primaire de la Sil-Amine-1 et les groupements hydroxyles présents en grande quantité sur le PGA.

4.2.4 Perte des groupements fonctionnels

Parallèlement au dosage du carbone dans les échantillons, la concentration d'azote a aussi été mesurée. Cela permettait de vérifier si les groupements fonctionnels, qui comprenaient chacun un atome d'azote, restaient sur la silice après adsorption ou se retrouvaient dans l'échantillon. Une quantité non négligeable d'azote a été retrouvée en

solution dans les échantillons contenant de la silice, comparativement aux échantillons témoins, ce qui suggère une perte des groupements fonctionnels. La quantité de PGA dans la solution n'avait pas d'impact significatif sur cette perte, celle-ci se situant à $46 \% \pm 3$ pour la Sil-Amine-4 et à $24 \% \pm 1$ pour la Sil-Amine-1 dans les conditions utilisées pour les isothermes (pH 6,5, 0,01 M NaCl, 20°C, 165 minutes).

La même quantité d'azote, c'est-à-dire $10,4 \pm 0,7$ ppm pour la Sil-Amine-4 et $7,7 \pm 0,4$ ppm pour la Sil-Amine-1, a été retrouvée dans des échantillons contenant uniquement de la silice, sans PGA. On peut donc en conclure que l'azote provenait bel et bien de la silice et non d'un dégagement consécutif à un mécanisme réactionnel.

Contrairement à la concentration en PGA, le temps avait un impact significatif sur la perte des groupements fonctionnels (voir Figure 4.8). Celle-ci était plus rapide dans les premières minutes, mais se poursuivait sur toute la durée étudiée. La perte des groupements fonctionnels était plus sévère pour la Sil-Amine-4 que pour la Sil-Amine-1. En effet, après 195 minutes, la Sil-Amine-4 avait perdu environ la moitié de ses groupements initiaux ($49 \% \pm 2$), tandis que la Sil-Amine-1 en avait perdu $26 \% \pm 1$.

Etienne et Walcarius [87] ont trouvé que la perte des groupements dans l'eau pure à pH 9,5 est rapide dans les 120 premières minutes, pour se stabiliser et atteindre l'équilibre après 240 minutes, ce qui est semblable au comportement observé ici. L'adsorption du PGA sur les silices ne semblait pas influencée par la perte des groupements fonctionnels. En effet, il n'y avait pas de baisse de la quantité adsorbée, malgré qu'il y ait de moins en moins de groupements restants sur la silice.

Il est probable que la taille du PGA fasse en sorte qu'une même molécule ait plusieurs points d'ancrage sur la silice, réduisant ainsi l'importance de la quantité de groupements disponibles.

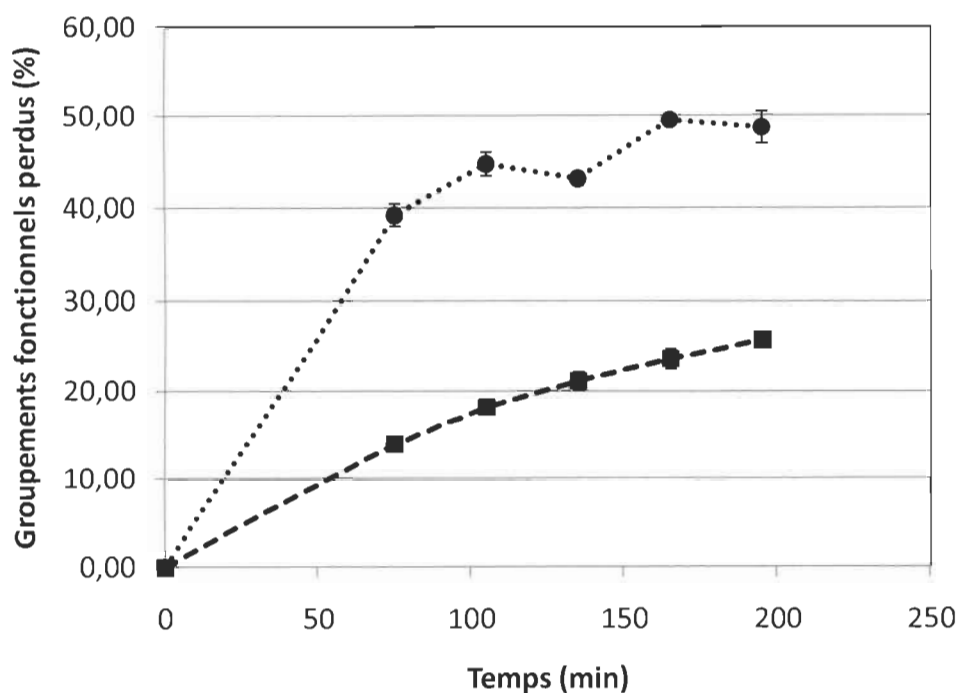


Figure 4.8 Augmentation du pourcentage de groupements fonctionnels perdus avec le temps par les silices Sil-Amine-4 (●) et Sil-Amine-1 (■). pH 6,5, 0,01 M NaCl, 25°C.

L'étude de la perte des groupements fonctionnels a aussi révélé que celle-ci dépendait des conditions de la solution dans laquelle se trouvait la silice (voir Tableaux 4.6 et 4.7).

Tableau 4.6 Résultats du plan expérimental – Silices : Perte des groupements fonctionnels

T° (°C)	pH	C _{NaCl} (M)	Groupements fonctionnels perdus (%)	
			Sil-Amine-4	Sil-Amine-1
20	6,5	0,01	50	24
50	4,5	0,01	66	44
50	6,5	0,1	59	42
20	4,5	0,1	29	8

Nota : Concentration en PGA de 200 ppm, 165 minutes.

Tableau 4.7 Modélisation du pourcentage de groupements fonctionnels perdus – Silices

	Modélisation du pourcentage de groupements perdus	
	Sil-Amine-4	Sil-Amine-1
R²	0,7423	0,9850
Ordonnée à l'origine	52,41	29,71
Effet température	10,50	13,70
Effet C_{NaCl}	-4,90 ¹	-4,39
Effet pH	2,69 ²	8,35

Nota : Perte de groupement (%) = Ordonnée à l'origine + Effet température x (Température – 35)/15 + Effet C_{NaCl} x (C_{NaCl} – 0,055)/0,045 + Effet pH x (pH-5,5)

Les valeurs de p sont inférieures à 0,0001 sauf lorsque mentionné.

¹ p = 0,0002

² p = 0,0283

La perte des groupements fonctionnels peut être due à deux phénomènes : la dissolution de la silice ou l'hydrolyse du lien siloxane (Si-O-Si), le lien covalent entre la silice originelle et l'organosilane utilisé pour la modifier. Etienne et Walcarius [87] ont suggéré que le groupement amine accélère la destruction des liens siloxane par une attaque nucléophile. Par contre, les groupements amine quaternaire ne possédant pas la paire d'électrons responsables de cette attaque, la perte de groupements fonctionnels aurait dû être moins élevée pour la Sil-Amine-4 que pour la Sil-Amine-1, ce qui n'est pas le cas (voir Figure 4.8). L'hydrolyse des liens siloxane n'explique donc pas à elle seule la perte des groupements. Le comportement observé, c'est-à-dire l'augmentation de la perte de groupements avec le pH et la température, et sa diminution à concentration en sel élevée, est plutôt compatible avec la dissolution de la silice (voir tableaux 4.4 et 4.5). La solubilité de la silice dans l'eau est d'environ 100 ppm pour des pH situés entre 1 et 8 et augmente exponentiellement à des pH supérieurs à 9 [88]. La vitesse de cette solubilisation augmente avec le pH, ainsi qu'avec la température [88]. De plus, Marshall et Warakowski [89] ont démontré que la solubilité de la silice diminue lorsque la concentration en NaCl est plus élevée.

La perte de groupements plus importante pour la Sil-Amine-4 que pour la Sil-Amine-1 pourrait s'expliquer par une plus grande proportion de greffons en surface pour la première. En effet, après le greffage post-synthèse d'un organosilane, une proportion importante des groupements se situe près des ouvertures des pores ou sur la surface externe [90]. En raison de l'encombrement stérique, cette proportion augmente lorsque les groupements fonctionnels sont volumineux [91], comme c'était le cas pour la Sil-Amine-4. Or, les groupements en surface sont plus susceptibles d'être touchés par la dissolution de la silice.

La perte de groupements fonctionnels obtenue pour la Sil-Amine-1 (26 %) est inférieure à celle de 67 % retrouvée par Etienne et Walcarius [87] pour des silices modifiées par un groupement amine primaire. Cette différence peut s'expliquer par un pH moins élevé et une concentration en sel plus haute pour nos expériences que pour celles d'Étienne et Walcarius. Cependant, les silices « endcapped » comme celles utilisées dans notre étude résistent habituellement à la dissolution, puisque les ligands forment une barrière additionnelle entre l'eau et la surface de la silice [92]. Les silices modifiées sont le plus souvent utilisées en lit garni à des débits faibles, limitant la friction. Il est ici fort probable que l'agitation magnétique ait créé une érosion importante de la surface, exposant ainsi la surface nue de la silice et accélérant sa dissolution. L'utilisation des silices en milieu aqueux dans des installations où la friction est intense pourrait donc poser problème.

Afin de vérifier l'influence de l'érosion dans la perte des groupements fonctionnels, cette dernière a été mesurée dans des échantillons agités différemment. Les résultats sont présentés à la Figure 4.9. Les pourcentages de perte obtenus ici sont inférieurs à ceux obtenus antérieurement, car le pH n'ayant pas été ajusté, il se situait autour de 3,5. On peut cependant observer que la perte des groupements fonctionnels était plus importante pour les échantillons agités que pour les échantillons témoins sans agitation. Cela suggère que l'érosion accélère bel et bien la perte des groupements. L'agitateur mécanique semble aussi provoquer moins d'érosion que les autres méthodes. Cela peut être dû à un moins grand contact des silices avec les parois du bécher, puisque ce type

d'agitateur amène un mouvement circulaire interne qui tend à garder les particules vers le centre.

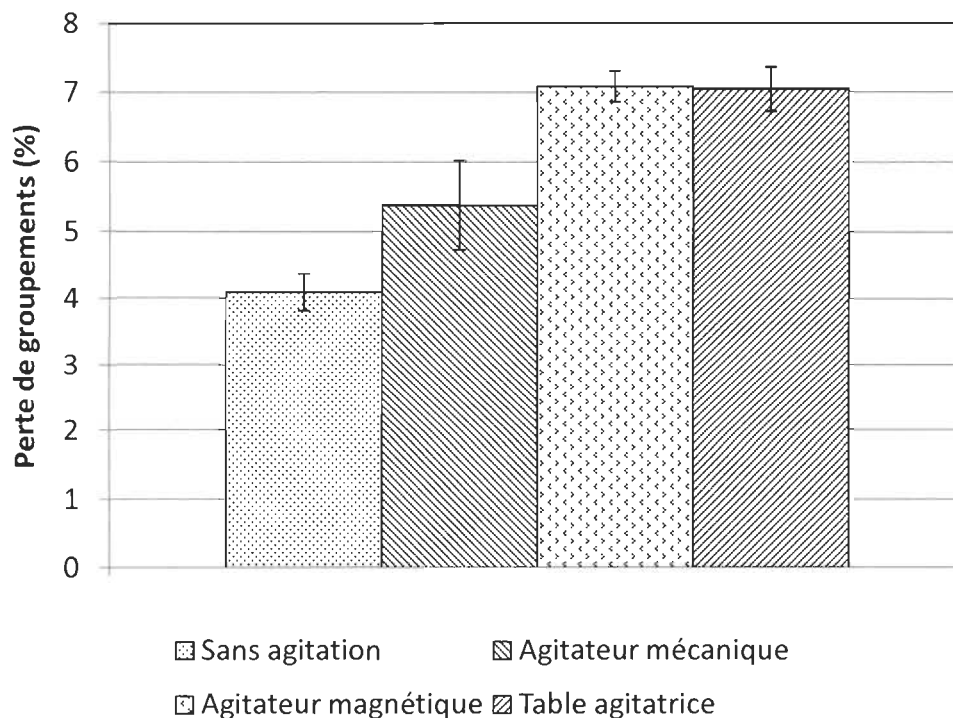


Figure 4.9 Hausse de la perte des groupements fonctionnels avec l'agitation

Les microscopies électroniques présentées à la Figure 4.10 permettent d'observer le phénomène d'érosion plus directement. En effet, on peut apercevoir plusieurs petites particules inférieures à $10\ \mu\text{m}$ sur les microscopies des échantillons agités, en particulier pour l'agitateur magnétique. Comme la surface en contact avec l'eau était ainsi plus élevée, la dissolution a pu être plus rapide que pour l'échantillon non agité. De plus, si des particules avaient un diamètre inférieur à $4\text{-}5,5\ \mu\text{m}$, elles n'ont pas été retirées avant l'introduction dans le COT. Les groupements fonctionnels présents sur ces particules ont donc été dosés par le COT. Ceux-ci se trouvaient encore en surface des silices, mais ils n'étaient pas disponibles pour une prochaine adsorption, car les particules étaient trop petites pour être récupérées efficacement. Ils ont donc été comptabilisés dans la perte.

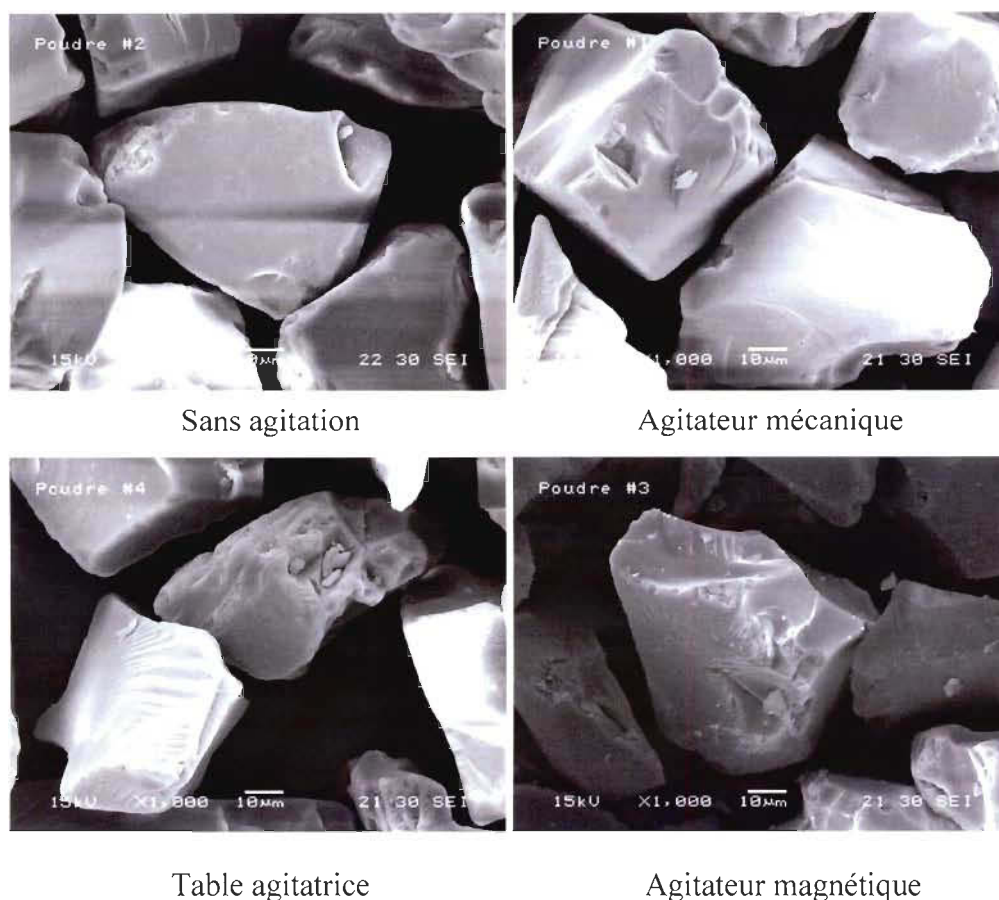


Figure 4.10 Microscopies électroniques des silices après agitation

4.3 Adsorption sur l'alumine

L'adsorption sur l'alumine s'apparentait beaucoup à celle sur la Sil-Amine-1. En effet, l'isotherme de l'adsorption du PGA sur l'alumine est décrite par le modèle de Langmuir (voir Figure 4.11 et Tableau 4.8).

Ce modèle a déjà été retrouvé pour décrire l'adsorption sur l'alumine d'acides acrylique et maléique [65], ainsi que de salicylate [66]. L'adsorption se déroulait selon une cinétique de 1^{er} ordre (voir Figure 4.12 et Tableau 4.9), l'équilibre étant atteint après environ 120 minutes. Cela suggère que le PGA, dont la taille était d'environ 10 nm, ne pouvait pas pénétrer dans les pores de l'alumine (5,8 nm), ce qui avait aussi été observé

pour la Sil-Amine-1. La valeur au plateau se situait aussi dans le même ordre de grandeur que l'adsorption du PGA sur la Sil-Amine-1, c'est-à-dire 11 ± 3 mgPGA/gAlumine, comparativement à 11 ± 4 mgPGA/gSilice.

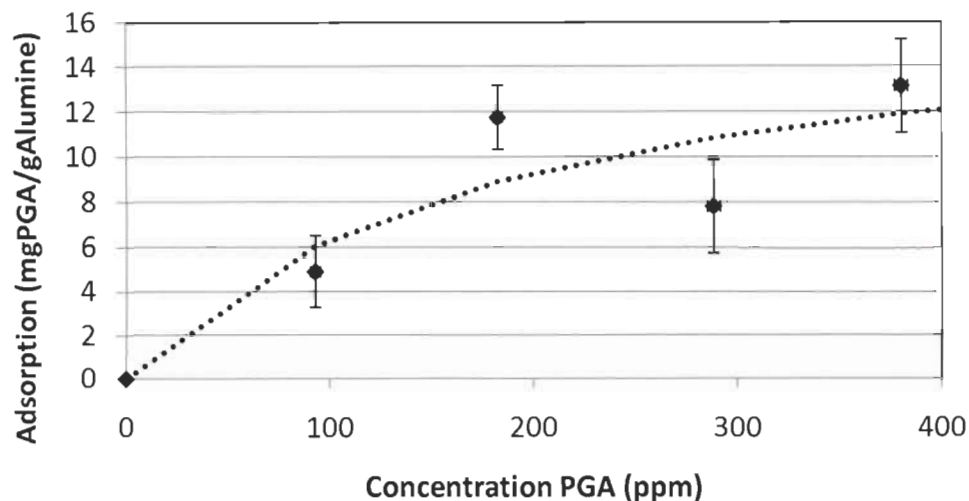


Figure 4.11 Isotherme d'adsorption du PGA sur l'alumine. pH 5,5, 0,01 M NaCl, 40°C, 120 minutes.

Tableau 4.8 Paramètres des modèles d'isothermes – PGA sur alumine

Modèle	SCR	REQM	Paramètres		
			L/g	L/mg	
Langmuir	20,06	2,59	$k_L = 0,101$	$a_L = 5,83E-3$	
Freundlich	20,86	2,64	$a_F = 0,724$		$b_F = 0,476$
Langmuir-Freundlich	- ¹	- ¹	- ¹	- ¹	- ¹
Redlich-Peterson	19,94	3,16	$k_{RP} = 8,38E-2$	$a_{RP} = 9,99E-4$	$\beta = 1,25$
Tóth	20,42	2,61	$k_T = 32,6$ ²	$\alpha_T = 617$ ³	$T = 1,26$

¹ Modèle inadéquat

² Unités : mg/g

³ Unités : mg/L

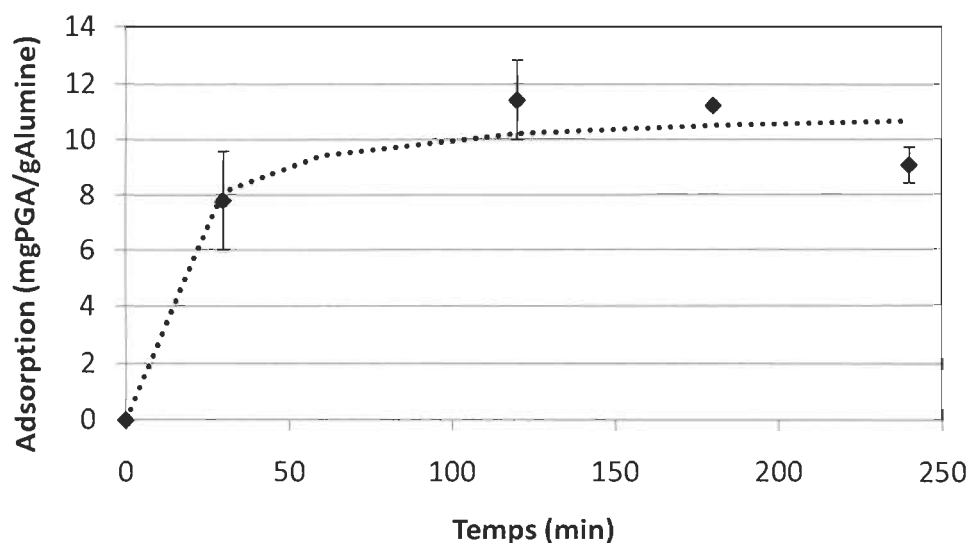


Figure 4.12 Cinétique d'adsorption du PGA sur l'alumine. pH 5,5, 0,01 M NaCl, 40°C, 200 ppm PGA.

Tableau 4.9 Paramètres des modèles de cinétiques – PGA sur alumine

Modèle	SCR	REQM	Paramètres	
1 ^{er} ordre	3,52	1,08	$q_e = 10,58$	$k_1 = 4,52E-2$
2 ^e ordre	4,67	1,25	$q_e = 11,19$	$k_2 = 7,89E-3$
Weber-Morris	23,52	2,80	$C = 3,40$	$k_i = 0,634$

Nota : Unités : q_e (mg/g), k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), C ($\text{min}^{0,5}$), k_i ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$)

Ces similitudes pourraient porter à croire que le même mécanisme régit l'adsorption du PGA sur l'alumine, soit des liens hydrogène. En effet, la présence de liens hydrogène a été proposée par Mao et Fung comme mécanisme d'adsorption des acides acrylique et maléique sur l'alumine [65]. Ces auteurs ont suggéré que les deux atomes d'oxygène des groupements carboxyles sont liés aux sites Al-O présents sur la surface par lien hydrogène. La pertinence de ce mécanisme dans le cas présent est appuyée par les résultats du plan expérimental réalisé sur l'alumine (voir Tableau 4.10). La modélisation

de l'adsorption selon les conditions expérimentales de température, de concentration en NaCl et de pH (Tableau 4.11) montre que ces paramètres influençaient l'adsorption du PGA sur l'alumine conformément à la présence de liens hydrogène.

Tableau 4.10 Résultats du plan expérimental - Alumine

Température (°C)	pH	C _{NaCl} (M)	Adsorption (mgPGA/gAlumine)
25	7	0,005	9
55	4	0,005	10
25	4	0,015	11
55	7	0,015	6

Nota : Concentration initiale en PGA de 200 ppm, 120 minutes.

Tableau 4.11 Modélisation de l'adsorption - Alumine

	Modélisation de l'adsorption
R²	0,7758
Ordonnée à l'origine	9,64
Effet température	-1,10 ¹
Effet C_{NaCl}	- ²
Effet pH	-1,09

Nota : Adsorption (mgPGA/g) = Ordonnée à l'origine + Effet température x (Température – 40)/15 + Effet C_{NaCl} x (C_{NaCl} – 0,01)/0,005 + Effet pH x (pH-5,5)/1,5
Les valeurs de p sont inférieures à 0,0001 sauf lorsque mentionné.

¹ p = 0,0011

² Aucun effet significatif dans un intervalle de confiance de 5%.

Alors que la concentration en NaCl influençait fortement l'adsorption sur la Sil-Amine-1, on n'observe ici aucun impact significatif. Ceci peut s'expliquer par les niveaux de concentration utilisés dans le plan expérimental. Les niveaux utilisés dans le plan décrivant l'adsorption sur l'alumine étaient beaucoup plus rapprochés (0,005 M et

0,015 M comparativement à 0,01 M et 0,1 M). Par contre, les concentrations utilisées ici étaient plus représentatives de celles retrouvées dans l'industrie. On peut donc supposer que dans les conditions industrielles, la concentration en NaCl aurait une influence négligeable sur l'adsorption du PGA sur l'alumine. Une hausse de la température amenant une baisse de l'adsorption est aussi compatible avec des liens hydrogène, puisqu'il s'agit d'une réaction exothermique. Finalement, Mao et Fung ont trouvé que le pH optimal pour l'adsorption des acides maléique et acrylique sur l'alumine est près du pKa de la molécule [65]. Comme le pKa du PGA est de 3,5 [29], une hausse du pH de 4 à 7 amenait une baisse de l'adsorption. Das et al. [66] ont aussi observé une baisse de l'adsorption à pH plus élevé, mais l'ont attribuée à une baisse de la densité de charges positives sur l'alumine. De plus, une baisse de l'adsorption avec la hausse du pH est compatible avec la présence de liens hydrogène, la plus grande ionisation du PGA à pH élevé diminuant son potentiel de liaison par liens hydrogène.

Dans toutes les conditions étudiées, la capacité d'adsorption de l'alumine était inférieure à celle des silices. De plus, il est probable que l'alumine subissait aussi une forte érosion, bien qu'elle n'ait pas été mesurée ici. Même si l'érosion n'influence pas la chimie de surface de l'alumine, elle pourrait nuire à l'utilisation à long terme de ce type d'adsorbant.

4.4 Adsorption sur les résines échangeuses d'ions

4.4.1 Adsorption de PGA

4.4.1.1 Isothermes

Les isothermes d'adsorption du PGA sur les quatre résines étudiées sont présentées à la figure 4.13. Il convient de mentionner qu'il ne s'agit pas ici des isothermes au sens strict du terme, car le système ne se trouvait pas à l'équilibre après 15 minutes. En effet, l'équilibre n'était pas encore atteint après 24 heures de contact entre le PGA et la résine. Or, le PGA subit une hydrolyse acide de ses liens glycosidiques avec le temps. Cette hydrolyse se produit à des pH inférieurs à 6 et augmente avec la température [93]. Cela amène une réduction de la viscosité de la solution, ainsi que de la masse moléculaire du

PGA. Il a donc été décidé de vérifier l'influence de la concentration en PGA sur l'adsorption à un temps très court de 15 minutes. Même si l'équilibre n'est pas atteint, les isothermes tracées peuvent être comparées efficacement à des modèles connus, afin de comprendre les interactions à court terme dans le système [94,95]. Cela permet donc de vérifier l'efficacité des résines dans des conditions se rapprochant de celles que l'on retrouve en industrie.

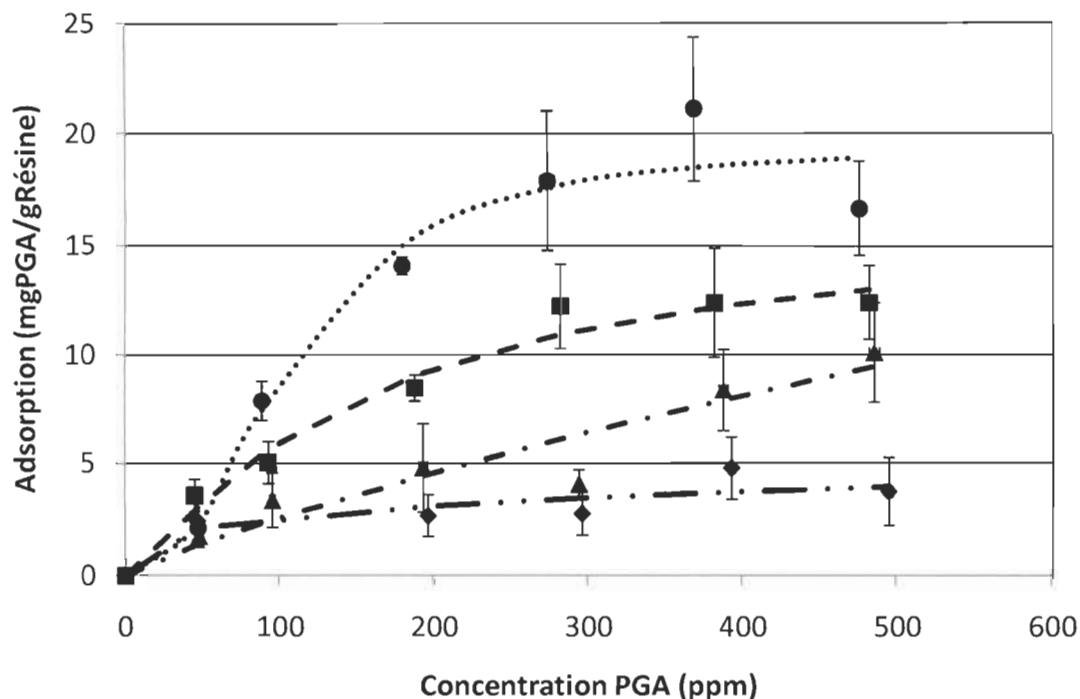


Figure 4.13 Isothermes d'adsorption du PGA sur les résines IRA-67 (●), Dowex MSA (■), IRA402 (▲) et Dowex WBA (◆). pH 5,5, 0,01M NaCl, 40°C, 15 minutes.

Le plateau d'adsorption semblait être atteint aux alentours de 300 ppm, sauf pour la résine IRA402, une résine microporeuse contenant des groupements amine quaternaire. La régression non linéaire des courbes obtenues grâce à différents modèles d'adsorption a généré les résultats présentés au tableau 4.12.

Tableau 4.12 Paramètres des modèles d'isothermes – PGA sur résines

Modèle	SCR	REQM	Paramètres		
			L/g	L/mg	
IRA67					
Langmuir	31,67	2,52	$k_L = 0,132$	$a_L = 4,45E-3$	
Freundlich	49,88	3,16	$a_F = 0,714$		$b_F = 0,548$
Langmuir-Freundlich	13,04	1,81	$k_{LF} = 2,57E-4$	$a_{LF} = 1,32E-5$	$b_{LF} = 2,40$
Redlich-Peterson ¹	-	-	-	-	-
Tóth	15,83	2,85	$k_T = 68,36^2$	$\alpha_T = 3,64E8^3$	T = 3,65
IRA402					
Langmuir	7,27	1,21	$k_L = 2,33E-2$	$a_L = 3,52E-4$	
Freundlich	6,53	1,14	$a_F = 6,19E-2$		$b_F = 0,813$
Langmuir-Freundlich ¹	-	-	-	-	-
Redlich-Peterson	6,53	1,28	$k_{RP} = 1,04E3$	$a_{RP} = 1,68E4$	$b_{RP} = 0,187$
Tóth	7,43	1,36	$k_T = 345^2$	$\alpha_T = 1,30E8^3$	T = 1,92
Dowex MSA					
Langmuir	3,40	0,82	$k_L = 8,94E-2$	$a_L = 4,70E-3$	
Freundlich	5,95	1,09	$a_F = 0,568$		$b_F = 0,515$
Langmuir-Freundlich	3,17	0,89	$k_{LF} = 3,60E-2$	$a_{LF} = 2,20E-3$	$b_{LF} = 1,21$
Redlich-Peterson ¹	-	-	-	-	-
Tóth	2,60	0,81	$k_T = 13,2^2$	$\alpha_T = 1,37E7^3$	T = 3,02
Dowex WBA					
Langmuir	2,37	0,77	$k_L = 9,90E-2$	$a_L = 2,45E-2$	
Freundlich	1,89	0,69	$a_F = 0,792$		$b_F = 0,260$
Langmuir-Freundlich	2,51	0,79	$k_{LF} = 3,87E-3$	$a_{LF} = 1,00E-2$	$b_{LF} = 1,25$
Redlich-Peterson	2,16	0,74	$k_{RP} = 6,96E5$	$a_{RP} = 4,80E5$	$\beta = 0,846$
Tóth	2,87	0,98	$k_T = 3,52^2$	$\alpha_T = 1,30E8^3$	T = 4,50

¹ Forme de l'isotherme incompatible.² Unités : mg/g³ Unités : mg/L

On peut y constater que les modèles d'adsorption multicouche de Freundlich ou de Langmuir-Freundlich étaient généralement les plus adaptés. En effet, les isothermes d'adsorption du PGA sur les résines IRA402 et Dowex WBA, les deux résines les moins efficaces, étaient bien représentées par le modèle de Freundlich. De plus, le modèle de Langmuir-Freundlich était adéquat pour représenter l'adsorption du PGA sur la résine IRA67. Cela signifie qu'à haute concentration, l'adsorption du PGA sur cette résine se comportait selon le modèle de Langmuir et atteignait un plateau. Ce modèle a été retrouvé pour l'adsorption d'encre anionique sur des membranes échangeuses d'ions [70], ainsi que pour celle de nitrate sur une résine IRA400 [96], qui est très semblable à la résine IRA402. Il est fort probable que des expériences avec des concentrations en PGA encore plus élevées pour les résines IRA402 et Dowex WBA auraient aussi permis d'atteindre un plateau plus clair, donc de tendre vers le modèle de Langmuir-Freundlich. En effet, plus l'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant est grande, plus la pente initiale de l'isotherme est élevée et plus vite est atteint le plateau. Le cas extrême est retrouvé dans les isothermes de type H (voir figure 2.4), où la pente initiale est quasi-infinie et le plateau atteint à des concentrations à l'équilibre tendant vers zéro.

Quant à la résine Dowex MSA, l'adsorption du PGA semble y être plutôt du type monocouche, les modèles de Tóth et de Langmuir étant les plus appropriés. Une isotherme réalisée après 150 minutes de contact plutôt que 15 a aussi révélé que le modèle de Langmuir était le plus représentatif. En observant les valeurs des paramètres obtenus après linéarisation (Tableau 4.12), on constate que les valeurs de b_F sont inférieures à 1 pour les résines IRA402 et Dowex WBA, et que b_{LF} est supérieur à 1 pour la résine IRA67. Cela signifie qu'il y avait une forme d'adsorption coopérative sur cette dernière résine. On peut aussi voir à la figure 4.13 qu'à basse concentration (50 ppm), la résine Dowex MSA est la plus efficace, son isotherme ne présentant pas la forme sigmoïdale typique de l'adsorption coopérative. Cela pourrait être dû à un mode de transport différent dans les pores selon leur taille. En effet, il a été proposé que dans les micropores, le transport par capillarité côtoie le transport par diffusion [97]. La force motrice de ce transport étant le gradient de pression capillaire, il est plus important à haute concentration. De plus, le transport par capillarité représente une certaine forme d'interaction adsorbat-adsorbat [68]. Les macropores se prêtent moins bien à ce type de

transport car leur rayon est trop élevé. Cela pourrait donc expliquer pourquoi on ne trouvait pas d'adsorption coopérative sur la résine Dowex MSA.

En comparant les isothermes d'adsorption du PGA sur les résines Dowex MSA et Dowex WBA, comprenant respectivement des groupements amine quaternaire et tertiaire, on observe que la première résine était environ 3 fois plus efficace que la deuxième. En effet, la résine Dowex MSA avait une capacité d'adsorption, après 15 minutes, de 12 ± 2 mgPGA/g, tandis que celle de la résine Dowex WBA était de $4 \pm 1,5$ mgPGA/g. Ceci est conforme aux résultats obtenus avec les silices, où le PGA avait une meilleure affinité pour le groupement amine quaternaire. De plus, en comparant les isothermes des résines Dowex MSA et IRA402, comprenant tous deux des groupements amine quaternaire, on remarque qu'une résine macroporeuse semble être plus efficace pour l'adsorption du PGA qu'une résine microporeuse, bien que la différence entre les deux courbes ne soit pas significative pour toutes les concentrations. L'efficacité supérieure de la résine macroporeuse peut s'expliquer par la grande taille du PGA. En effet, la taille de cette molécule a été mesurée à environ 10 nm par une méthode de diffusion de la lumière. Comme les micropores ont un diamètre inférieur à 2 nm [98], seulement la surface externe de la résine IRA402 était disponible à l'adsorption du PGA. Par contre, le PGA pouvait pénétrer dans les macropores, dont la taille est supérieure à 50 nm [98], fournissant ainsi une surface d'adsorption supérieure pour la résine Dowex MSA.

Une résine microporeuse contenant des groupements amine tertiaire devrait donc être peu efficace. Cependant, la comparaison des isothermes d'adsorption sur les résines IRA402 et IRA67, qui comprennent respectivement des groupements amine quaternaire et tertiaire, amène à une conclusion contraire. Après 15 minutes, la résine IRA67 avait une capacité de $19 \pm 3,5$ mgPGA/g, tandis que la résine IRA402 avait une capacité de 9 ± 2 mgPGA/g, soit environ deux fois moindre. En fait, la résine microporeuse IRA67 était la plus efficace de toutes, plus encore que les deux résines macroporeuses Dowex. Ceci peut paraître incongru, mais l'examen des propriétés des résines (voir tableau 3.4) révèle que la résine IRA67 est la seule faite d'acrylique réticulé. Ce matériau est beaucoup plus souple que le styrène divinylbenzène et a été utilisé pour la résine IRA67

afin de favoriser l'adsorption de molécules organiques de grande taille [99]. Cela lui confère aussi une plus grande capacité d'échange (voir tableau 3.4). De plus, la polarité de la matrice d'acrylique pourrait faciliter l'adsorption du PGA [68], via ses groupements hydroxyles et carboxyles.

4.4.1.2 Cinétiques

Les deux résines les plus efficaces ont été choisies pour l'étude de la cinétique. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 4.14. Dans les deux cas, l'adsorption observée après 240 minutes n'avait pas encore atteint la capacité théorique des résines. En effet, la résine IRA67 adsorbait après ce laps de temps l'équivalent de 0,86 meq/g, alors que la résine Dowex MSA en adsorbait 0,51 meq/g, ce qui correspond respectivement à 15 % et 14 % de leur capacité théorique.

Une régression non linéaire a été effectuée selon trois modèles (voir tableau 4.13). Le modèle le plus adéquat pour décrire la cinétique d'adsorption du PGA sur les résines était celui de Weber-Morris, qui représente un cas de diffusion intraparticulaire.

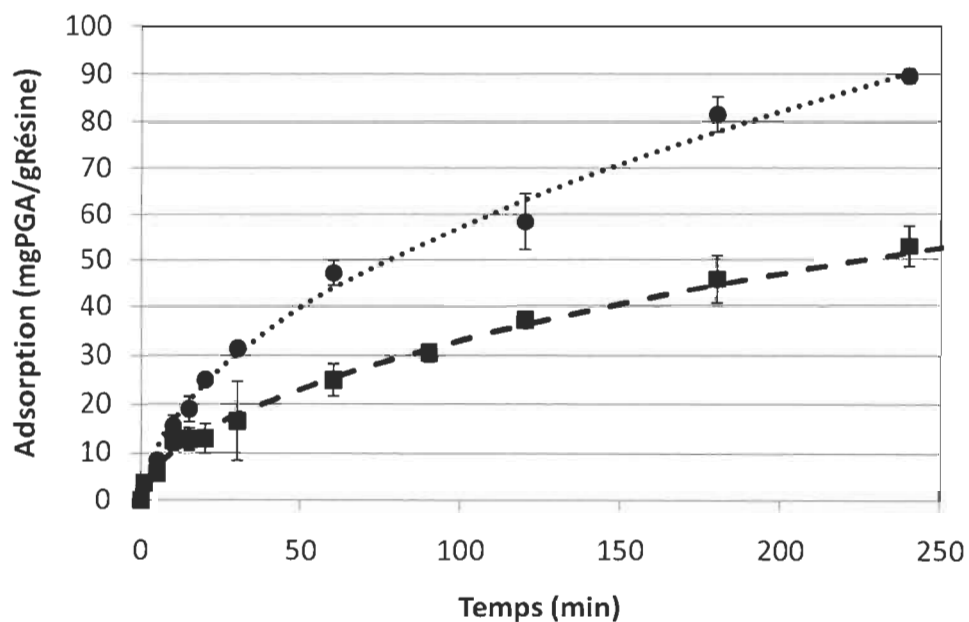


Figure 4.14 Cinétiques d'adsorption du PGA sur les résines IRA67 (●) et Dowex MSA (■). pH 5,5, 0,01 M NaCl, 40°C, 400 ppm PGA.

Tableau 4.13 Paramètres des modèles de cinétiques – PGA sur résines

	Modèle	SCR	REQM	Paramètres	
IRA67	1^{er} ordre	234,86	5,42	$q_e = 88,7$	$k_1 = 1,29E-2$
	2^e ordre	142,74	4,22	$q_e = 116$	$k_2 = 8,73$
	Weber-Morris	65,16	2,85	$C = -0,407$	$k_i = 5,99$
Dowex MSA	1^{er} ordre	193,23	4,01	$q_e = 61,8$	$k_1 = 8,45E-3$
	2^e ordre	139,40	3,41	$q_e = 80,3$	$k_2 = 9,92E-5$
	Weber-Morris	37,71	1,77	$C = -0,110$	$k_i = 3,34$

Nota : Unités : q_e (mg/g), k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), C ($\text{min}^{0,5}$), k_i ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$)

Cependant, alors que le modèle de Weber-Morris épouse parfaitement la courbe de cinétique pour la résine Dowex MSA, il semble être inapproprié pour décrire la forme de la cinétique d'adsorption sur la résine IRA67 pour les temps de contact plus courts (voir figure 4.15). En effet, la somme des carrés résiduels étant une valeur absolue, elle est fortement influencée par les valeurs élevées. Lors d'une régression visant à réduire ce paramètre, cela a quelquefois pour effet de « forcer » la courbe à épouser les valeurs élevées, et ainsi d'amplifier l'erreur relative pour les valeurs plus basses. En fait, la courbe de cinétique d'adsorption du PGA sur la résine IRA67 laisse suggérer une adsorption en deux étapes : d'abord une adsorption de surface pour la pente initiale, puis une adsorption intraparticulaire pour la section ascendante obtenue lors des temps de contact plus élevés.

Des essais de régression ont donc été effectués séparément sur ces deux portions de courbe, afin de vérifier si cela permettait de diminuer la SCR. Il s'est avéré qu'une cinétique de second ordre était adéquate pour décrire l'adsorption jusqu'à des temps de contact de 60 minutes, après quoi le modèle de Weber-Morris était le plus représentatif.

Les paramètres de ces deux modèles sont présentés au tableau 4.14. La SCR a pu ainsi être réduite à 43,21, comparativement à 65,16 pour le modèle de Weber-Morris seul, ce

qui représente une amélioration de 34 %. La courbe de cinétique résultante est présentée à la figure 4.16.

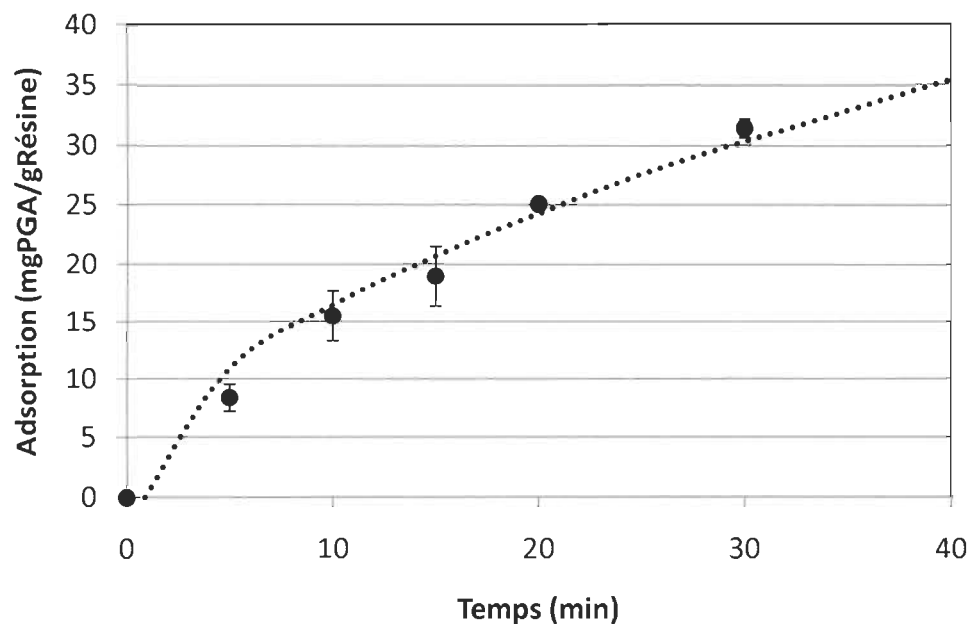


Figure 4.15 Cinétique d'adsorption du PGA sur la résine IRA67 – Inadéquation du modèle Weber-Morris pour les temps courts

Tableau 4.14 Paramètres du mélange des modèles second ordre et Weber-Morris – PGA sur IRA67

SCR	k_2	q_e	C	k_i
43,21	2,41E-4	84,95	-0,407	5,99

Nota : Unités : q_e (mg/g), k_2 (g.mg⁻¹.min⁻¹), C (min^{0,5}), k_i (mg.g⁻¹.min^{-0,5})

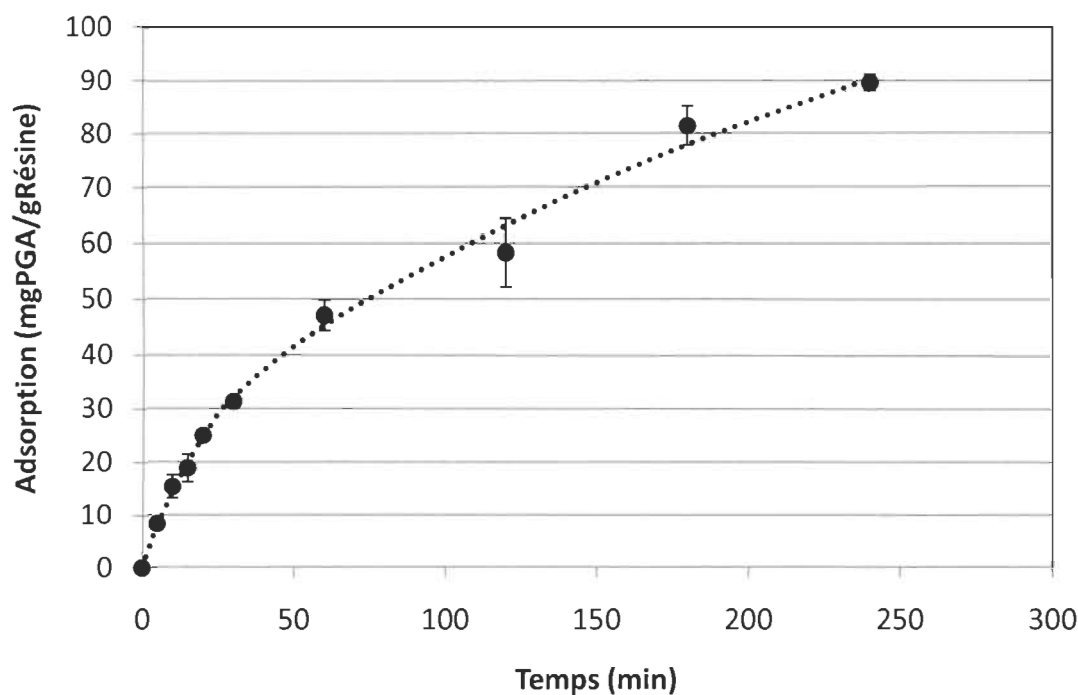


Figure 4.16 Cinétique d'adsorption du PGA sur la résine IRA67 – Mélange second ordre et Weber-Morris. pH 5,5, 0,01M NaCl, 40°C, 400 ppm PGA.

La différence entre les cinétiques des résines IRA67 et Dowex MSA peut être due à leur porosité. En effet, le principal mode de transport intraparticulaire dans des résines microporeuses de type gel est la diffusion de surface (voir Figure 4.17) [100,101]. Il y avait donc adsorption préalablement à la diffusion dans les pores. La première zone correspondrait donc à l'adsorption sur la surface externe. Lorsque les sites en surface étaient tous occupés, le facteur limitant devenait la diffusion intraparticulaire. Le modèle de Weber-Morris est donc plus adéquat pour décrire l'adsorption pour de longs temps de contact. Quant au transport intraparticulaire dans les résines macroporeuses, telles que la Dowex MSA, il se produit surtout par diffusion normale (bulk diffusion) ou par diffusion de Knudsen (voir Figure 4.17) [100]. Dans ce cas, le transport est peu affecté par la chimie de surface et la diffusion dans les pores précède l'adsorption. La diffusion intraparticulaire est donc le facteur limitant tout au long de l'adsorption, ce qui explique pourquoi le modèle de Weber-Morris est adéquat. Li et Sengupta ont aussi trouvé que la

diffusion lente dans les pores contrôle la vitesse d'adsorption dans les résines macroporeuses [101]. De plus, on peut observer sur la figure 4.14 que la pente dans la zone de diffusion intraparticulaire est plus élevée pour la résine IRA67 que pour la résine Dowex MSA, ce qui suggère que la diffusion de surface était plus rapide que la diffusion « bulk » ou la diffusion de Knudsen.

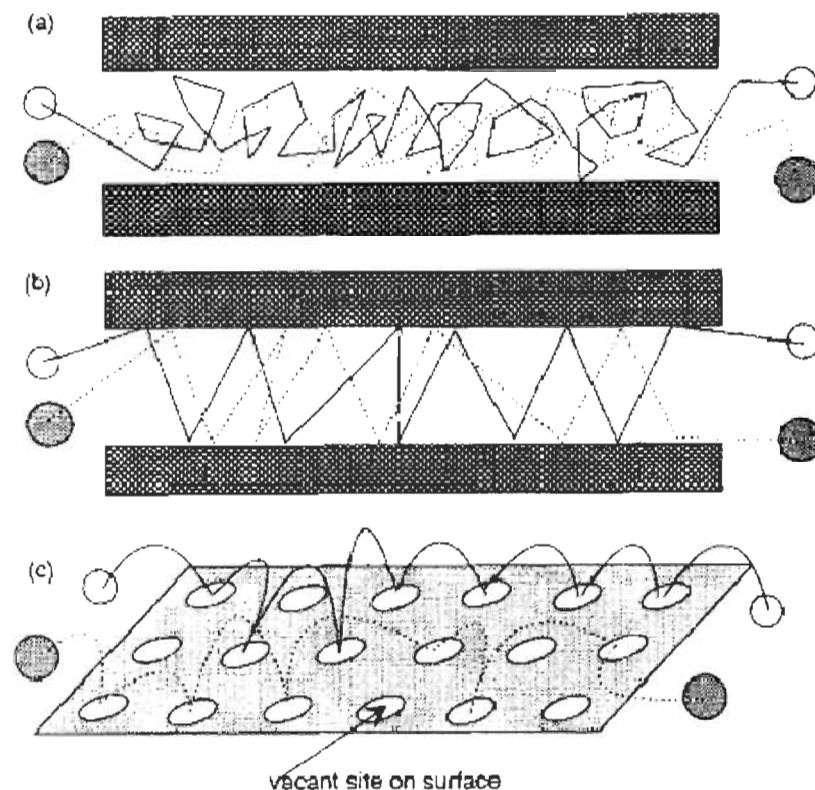


Figure 4.17 Différents modes de transport intraparticulaire [100] (a) Diffusion normale (bulk), (b) Diffusion de Knudsen, (c) Diffusion de surface

4.4.1.3 Influence du pH, de la température et de la concentration en NaCl

L'adsorption sur des résines se produit généralement par un mécanisme d'échange d'ions. Cependant, les résultats du plan expérimental présentés au tableau 4.15 suggèrent que le mécanisme d'adsorption perd de son importance au profit de la vitesse de diffusion lorsque l'équilibre n'est pas atteint, comme c'est le cas ici. La modélisation

de l'adsorption du PGA sur les résines obtenue par le logiciel JMP est présentée au tableau 4.16. On y constate que le pH et la concentration en NaCl n'avaient aucun effet significatif sur l'adsorption du PGA sur les résines les plus efficaces, soient IRA67 et Dowex MSA. Par contre, ces deux paramètres influençaient l'adsorption sur les deux résines les moins efficaces (IRA402 et Dowex WBA), et ce conformément à un mécanisme d'échanges d'ions. En effet, une augmentation de la concentration en NaCl provoquait un écrantage de l'interaction ionique et réduisait ainsi l'adsorption du PGA sur les résines. De plus, l'augmentation du pH, en amenant une meilleure ionisation des groupements carboxyles du PGA, amenait aussi une hausse de l'adsorption. L'effet d'une hausse de la température n'est cependant pas compatible avec un mécanisme d'échange d'ions. En effet, ce mécanisme est habituellement plus présent à basse température, puisqu'il s'agit d'un processus exothermique. Or, pour toutes les résines, une augmentation de la température amenait une hausse de l'adsorption, cet effet étant beaucoup plus prononcé pour les résines IRA67 et Dowex MSA. Ceci est probablement dû au fait que les essais du plan expérimental ont été réalisés pour un temps de contact de 15 minutes. Or, l'équilibre n'étant pas encore atteint après ce temps, la vitesse de diffusion a un impact important sur la quantité adsorbée. Cette vitesse est influencée positivement par la température, ce qui a pu amener une hausse de l'adsorption après 15 minutes.

Tableau 4.15 Résultats du plan expérimental - Résines

T° (°C)	pH	C _{NaCl} (M)	IRA67	IRA402	Dowex MSA	Dowex WBA
25	7	0,005	15	6	10	4
55	4	0,005	26	8	18	6
25	4	0,015	13	2	8	1
55	7	0,015	26	7	18	6

Nota : Concentration initiale en PGA de 400 ppm, 15 minutes.

Tableau 4.16 Modélisation de l'adsorption - Résines

	IRA67	IRA402	Dowex MSA	Dowex WBA
R²	0,9340	0,8194	0,9105	0,9032
Ordonnée à l'origine	19,75	5,84	13,58	4,37
Effet température	5,90	1,73	4,37	1,74
Effet C_{NaCl}¹	- ³	-1,19	- ³	-0,49
Effet pH²	- ³	0,81	- ³	0,78

Nota : Adsorption (mgPGA/g) = Ordonnée à l'origine + Effet température x (Température – 40)/15 + Effet C_{NaCl} x (C_{NaCl} – 0,01)/0,005 + Effet pH x (pH-5,5)/1,5

Les valeurs de p sont inférieures à 0,0001 sauf lorsque mentionné.

¹ Aucun effet significatif dans un intervalle de confiance de 5%.

² p < 0,02

³ p < 0,004

Afin de vérifier cette hypothèse, des études de cinétique d'adsorption du PGA sur la résine IRA67 ont été effectuées aux deux températures extrêmes : 25°C et 55°C. Les courbes obtenues sont présentées à la figure 4.18. Par souci de clarté, la courbe de cinétique à 40°C n'est pas représentée; elle se situe entre les deux autres courbes. On peut y observer les deux phases de la cinétique, soient l'adsorption en surface jusqu'à environ 60 minutes, puis l'adsorption intraparticulaire. Les paramètres des cinétiques représentant ces deux sections se retrouvent au tableau 4.17. Sur la figure 4.18, on peut voir que l'adsorption est significativement plus élevée à 55°C qu'à 25°C, et ce pour toutes les valeurs de temps de contact. La différence entre les courbes suggère que la meilleure diffusion externe à haute température était responsable de la hausse de l'adsorption. En effet, la pente initiale, représentant l'adsorption en surface, est plus élevée à 55°C qu'à 25°C. Or, la vitesse de l'adsorption en surface est habituellement limitée par la diffusion externe. Lors de la phase de diffusion intraparticulaire, les deux courbes sont presque parallèles. Cela suggère que cette phase était peu influencée par la température.

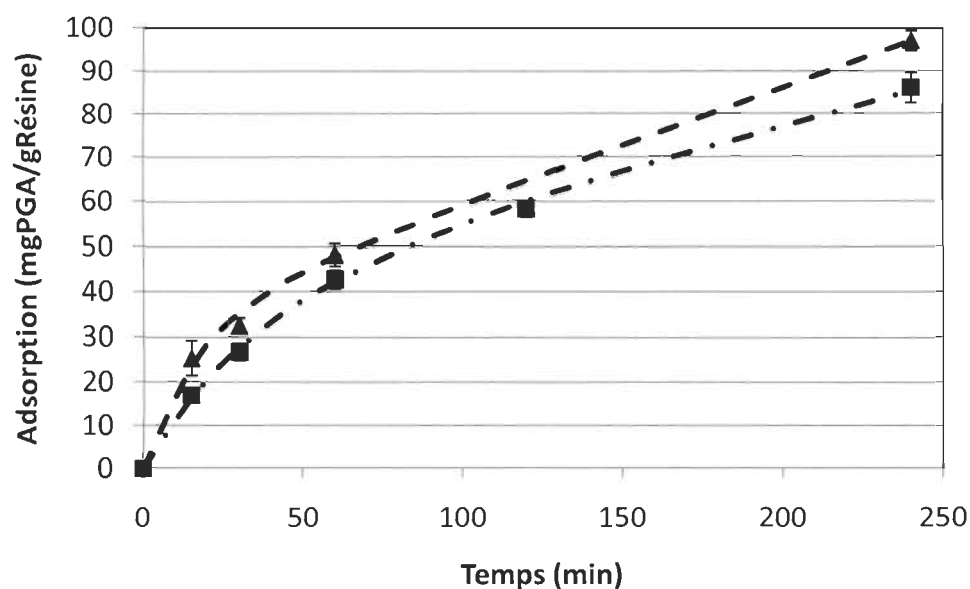


Figure 4.18 Cinétiques d'adsorption du PGA sur la résine IRA67 à des températures de 25°C (■) et 55°C (▲). pH 5,5, 0,01 M NaCl, 400 ppm PGA.

Tableau 4.17 Paramètres des cinétiques selon la température – PGA sur IRA67

Température	SCR	k_2	q_e	C	k_i
25	37,66	1,52E-4	92,86	2,70E-2	5,32
55	11,45	4,50E-4	71,61	-0,123	6,32

Nota : Unités : q_e (mg/g), k_2 (g.mg⁻¹.min⁻¹), C (min^{0.5}), k_i (mg.g⁻¹.min^{-0.5})

Après 15 minutes de contact entre la résine et la solution, la diffusion intraparticulaire est peu importante et on se trouve toujours dans la phase d'adsorption en surface. C'est pourquoi, lors du plan expérimental, l'adsorption était influencée favorablement par une hausse de la température. La figure 4.19 présente les isothermes d'adsorption du PGA sur la résine IRA67 après un temps de contact de 15 minutes. On y constate que pour toutes les concentrations étudiées, l'adsorption était plus importante à 55°C qu'à 25°C. L'isotherme à 40°C n'est pas représentée sur la figure par souci de clarté, mais elle se

située entre les deux courbes. Les isothermes obtenues sont aussi compatibles avec le modèle de Langmuir-Freundlich retrouvé à une température de 40°C. Les paramètres de ce modèle pour les deux courbes de la figure 4.19 se retrouvent au tableau 4.18.

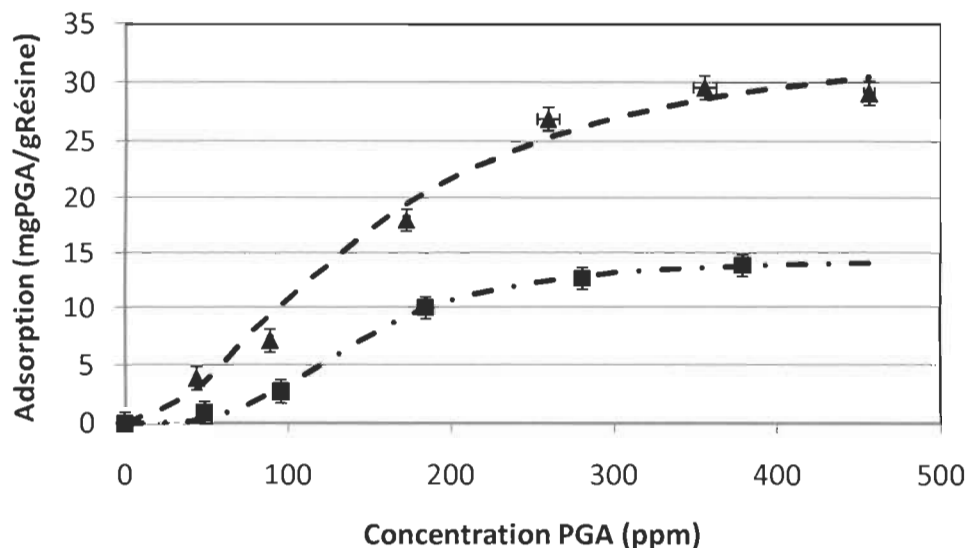


Figure 4.19 Isothermes d'adsorption du PGA sur la résine IRA67 à des températures de 25°C (■) et 55°C (▲). pH 5,5, 0,01 M NaCl, 15 minutes.

Tableau 4.18 Paramètres des isothermes selon la température – PGA sur IRA67

Température	SCR	REQM	k_{LF}	a_{LF}	b_{LF}
25	0,39	0,36	1,97E-6	1,36E-7	3,18
55	8,33	1,67	2,55E-3	7,46E-5	1,90

4.4.2 Influence du ratio résine/solution

Les expériences précédentes ont toutes été réalisées avec une masse de 0,045 g de résine et un volume de solution de 30 mL. En théorie, le ratio résine/solution ne devrait pas influencer la quantité de contaminant adsorbé en mg/g. En pratique par contre, on observe souvent une baisse de la masse de contaminant adsorbé par gramme d'adsorbant

lorsqu'on augmente le ratio résine/solution. La figure 4.20 montre que plus la quantité de résine était importante dans l'échantillon, moins la capacité d'adsorption de cette résine paraissait élevée. Pour l'expérience réalisée, cette baisse de capacité est significative à partir de 0,1 mg de résine, ce qui équivaut à une concentration en adsorbant de 3,3 g/L. On retrouvait aussi à cette concentration une déviation de la linéarité dans la relation entre la quantité de résine ajoutée et le pourcentage de contaminant adsorbé.

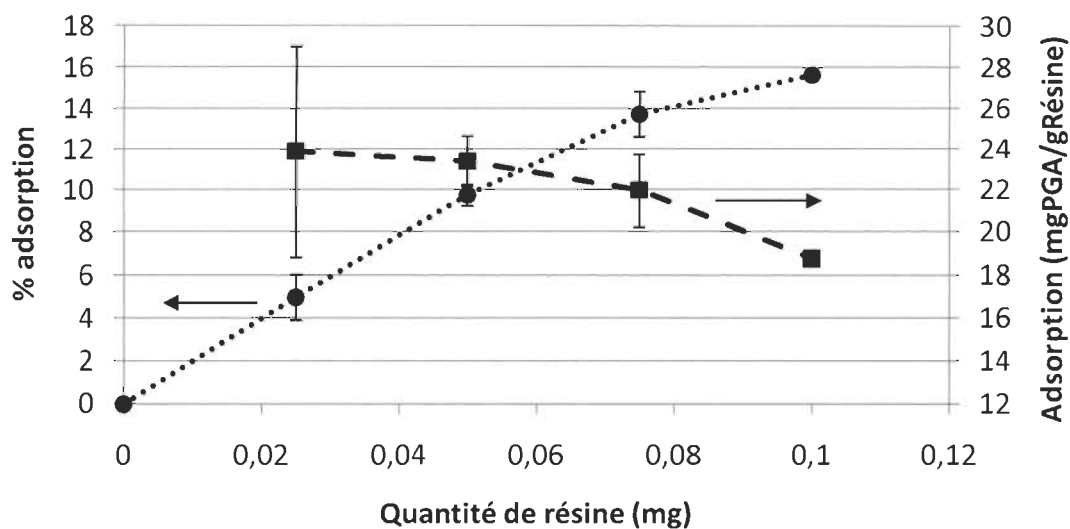


Figure 4.20 Influence de la quantité de résine sur le pourcentage d'enlèvement du PGA (●) et la quantité adsorbée en mgPGA/gRésine (■). pH 5,5, 0,01 M NaCl, 40°C, 15 minutes, 400 ppm PGA.

Ce phénomène a déjà été constaté dans une multitude d'expériences, entre autres pour l'adsorption de lignine sur du charbon activé [102], ainsi que de nickel et de cobalt sur de la montmorillonite et du quartz [103]. Di Toro et al. [103] ont constaté qu'à partir d'une certaine concentration en adsorbant, l'adsorption commence à décroître. Ils ont attribué ce phénomène à des interactions entre les particules d'adsorbant, ayant pour effet de réduire la surface disponible à l'adsorption.

4.4.3 Désorption du PGA

L'efficacité à long terme d'un adsorbant dépend de sa capacité à être régénéré et réutilisé. Comme la résine IRA67 était la plus efficace, cette dernière a été utilisée afin de vérifier si elle pouvait être facilement régénérée. La figure 4.21 montre la capacité d'adsorption de PGA de la résine pour 15 minutes de contact avec la solution, après avoir été régénérée avec une solution de NaOH. On observe que la résine IRA67 conservait la même efficacité après 4 cycles d'adsorption et de désorption. Des essais de désorption ont aussi été faits par ultrasons, mais cette dernière méthode était inefficace. L'application d'ultrasons pendant 15 minutes à différentes intensités, en mode pulsé ou continu, n'a pas amené la désorption du contaminant.

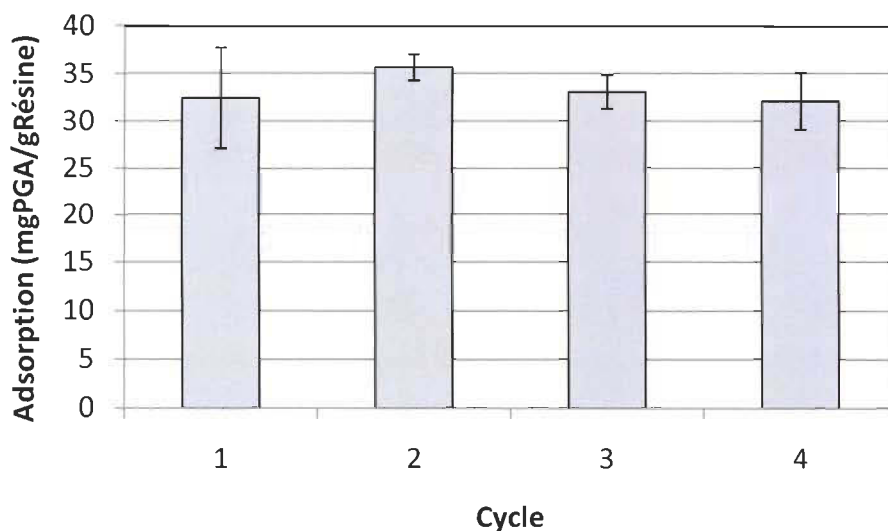


Figure 4.21 Cycles d'adsorption et de désorption du PGA sur la résine IRA67

4.4.4 Adsorption d'acide abiétique

Il a été déterminé que les résines IRA67 et Dowex MSA étaient les plus efficaces pour adsorber le PGA en solution aqueuse dans les conditions étudiées. Le PGA est un contaminant modèle représentant les matières dissoutes. Les matières colloïdales ont habituellement un tout autre comportement lors de leur adsorption. En effet, le pH, la

concentration en sel et la température influencent la formation des colloïdes, tout en ayant un impact sur leur adsorption. L'acide abiétique a donc été utilisé comme contaminant modèle représentant les substances colloïdales, afin de vérifier son adsorption sur les deux résines IRA67 et Dowex MSA.

Les essais d'adsorption de l'acide abiétique sur la résine Dowex MSA ont révélé que celle-ci n'était pas efficace pour retirer le contaminant colloïdal modèle de la solution. En effet, aucune adsorption n'a été constatée sur cette résine, la concentration initiale d'acide abiétique étant la même avant et après la mise en contact. Par contre, la résine IRA67 pouvait adsorber 45 ± 7 mgAA/g (voir Figure 4.22).

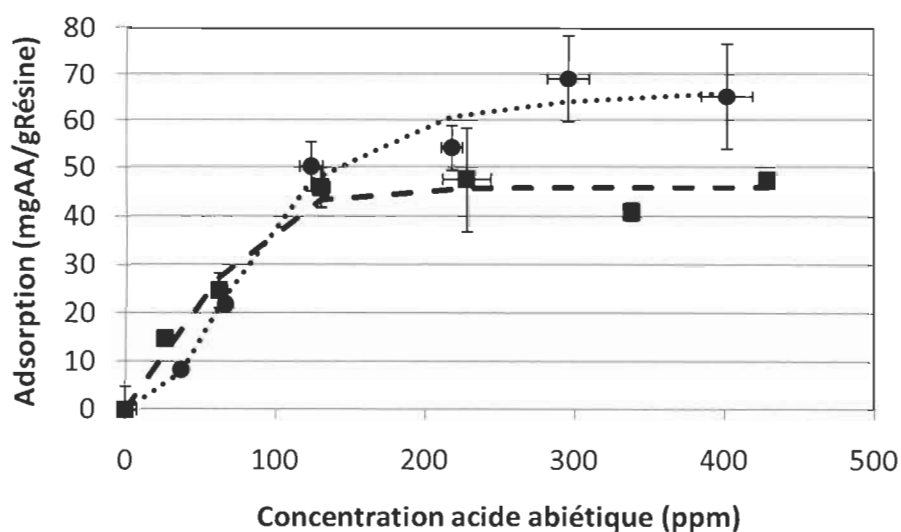


Figure 4.22 Isothermes d'adsorption de l'acide abiétique sur la résine IRA67 à pH 7 (●) et pH 5,5 (■). 0,01 M NaCl, 40°C, 15 minutes.

Ce résultat est surprenant, car les particules de poix s'adsorbent préférentiellement sur des surfaces chargées et/ou hydrophobes [79]. Or, la résine Dowex MSA est plus fortement chargée que la résine IRA67. De plus, la matrice de styrène-divinylbenzène de la Dowex MSA est plus hydrophobe que l'acrylique de la résine IRA67 [67]. La meilleure adsorption des colloïdes d'acide abiétique sur cette dernière résine résidait

donc probablement dans sa matrice de type gel. Cette matrice est beaucoup plus souple que le styrène-divinylbenzène. Or, des surfaces molles et facilement déformables donnent lieu à des forces cohésives plus élevées, attribuables à une plus grande surface de contact avec l'adsorbat [104]. Il est donc probable que les colloïdes d'acide abiétique adsorbés sur la résine IRA67 avaient moins tendance à se détacher que sur la Dowex MSA. L'adhésion, communément appelée dans l'industrie papetière « tackiness », semble donc être un facteur prédominant dans l'adsorption des colloïdes d'acide abiétique.

La résine IRA67 pouvait adsorber une plus grande masse d'acide abiétique que de PGA. On peut voir à la figure 4.22 qu'après 15 minutes à un pH de 5,5, la résine IRA67 pouvait adsorber 45 ± 7 mgAA/g. Comme cette même résine ne pouvait adsorber que $19 \pm 3,5$ mgPGA/g, elle est plus que doublement efficace pour adsorber le contaminant colloïdal modèle que le contaminant dissout modèle. Cela peut s'expliquer par la nature des adsorbats. Le PGA est une molécule souple dont la taille était d'environ 10 nm. Selon les résultats obtenus, celle-ci s'adsorbait en multicouches. Quant à l'acide abiétique, il se retrouvait sous forme de colloïdes en milieu aqueux, dont la taille diminuait avec le pH. Chaque colloïde d'acide abiétique avait donc potentiellement une masse plus élevée qu'une molécule de PGA. De plus, les colloïdes ayant une forme sphérique, la couche adsorbée correspondante pourrait être plus épaisse que plusieurs couches de PGA. De fait, la régression non linéaire de l'isotherme à l'aide du logiciel JMP a généré les résultats présentés dans le tableau 4.19. L'isotherme de Tóth est le plus représentatif des résultats obtenus. Celui-ci correspond à une adsorption monocouche sur une surface hétérogène.

Un essai d'adsorption a aussi été réalisé à pH 7 (voir figure 4.22), puisque la valeur de pKa de l'acide abiétique lorsqu'il est sous forme colloïdale est de 7,26 à 20°C et 6,18 à 50°C [32]. Le pKa à 40°C devrait donc se trouver entre ces deux valeurs. De manière absolue, la charge de surface du colloïde lorsque le pH était haussé de 5,5 à 7 augmentait de 43 %, celle-ci passant de -46 mV à -66 mV (voir Figure 4.2). Or, l'adsorption atteignait 45 ± 7 mgAA/g à pH 5,5 alors qu'elle atteignait 67 ± 10 mgAA/g à pH 7, cela correspondant à une augmentation de 49 %. La hausse de l'ionisation des

groupements carboxyles semble donc bien expliquer la hausse d'adsorption observée à pH 7.

Cependant, la figure 4.22 montre aussi qu'à une concentration en acide abiétique inférieure à 100 ppm, l'adsorption était plus élevée à pH 5,5 qu'à pH 7. Cela peut s'expliquer par la taille plus petite des colloïdes à pH 7. En effet, à ce pH, une proportion importante des colloïdes avait une taille inférieure à 100 nm. Or, les petits colloïdes s'adsorbent plus facilement que ceux de grande taille [105], ce qui a pu contribuer à former une première couche d'adsorption moins massique. De plus, la forme de l'isotherme à pH 7 est compatible avec le modèle de Langmuir-Freundlich (voir Tableau 4.19), ce qui suggère une adsorption coopérative.

Tableau 4.19 Paramètres des modèles d'isothermes – Acide abiétique sur IRA67

Modèle	SCR	REQM	Paramètres		
			L/g	L/mg	
pH 7					
Langmuir	248,05	7,04	$k_L = 0,534$	$a_L = 5,04E-3$	
Freundlich	416,77	9,13	$a_F = 2,50$		$b_F = 0,565$
Langmuir-Freundlich	80,90	4,50	$k_{LF} = 1,62E-3$	$a_{LF} = 2,39E-5$	$b_{LF} = 2,38$
Redlich-Peterson	415,26	9,11	$k_{RP} = 0,954$	$a_{RP} = 9,89E-3$	$\beta = 0,617$
Tóth	141,45	5,95	$k_T = 67,0^1$	$\alpha_T = 3,88E8^2$	$T = 3,81$
pH 5,5					
Langmuir	132,70	5,15	$k_L = 0,950$	$a_L = 1,73E-2$	
Freundlich	254,78	7,14	$a_F = 7,81$		$b_F = 0,307$
Langmuir-Freundlich	88,49	4,70	$k_{LF} = 4,66E-3$	$a_{LF} = 9,75E-4$	$b_{LF} = 1,79$
Redlich-Peterson	63,29	3,98	$k_{RP} = 0,539$	$a_{RP} = 2,92E-4$	$b_{RP} = 1,58$
Tóth	51,58	3,59	$k_T = 46,0^1$	$\alpha_T = 5,59E9^2$	$T = 4,84$

¹ Unités : mg/g

² Unités : mg/L

Ceci est surprenant, car les colloïdes étant plus chargés, ils devraient avoir moins tendance à s'agglomérer entre eux. Par contre, le pKa de l'amine tertiaire se situant aussi autour de 7, la surface de la résine était beaucoup moins chargée à ce pH, réduisant la force des interactions ioniques. Il est donc possible que l'acide abiétique avait plus d'affinité avec une surface déjà couverte qu'avec la surface nue de la résine, ce qui a déjà été constaté dans le cas de l'adsorption de poix sur du carboxyméthyl dextrane [105]. L'adsorption coopérative pourrait donc être due à des interactions ion-dipôle entre les groupements carboxyles dissociés et ceux non-dissociés [106] (voir la figure 4.23). Ces interactions sont maximales à un pH près du pKa des molécules [107], ce qui est le cas à pH 7 pour l'acide abiétique.

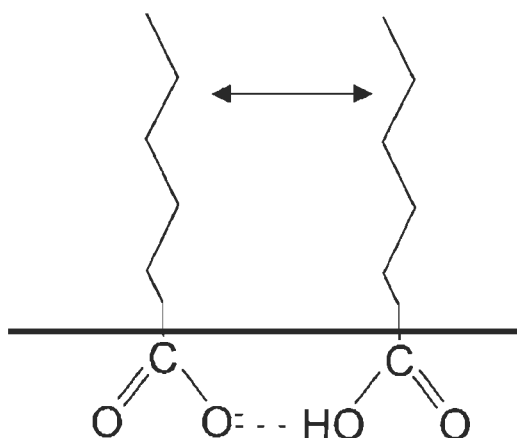


Figure 4.23 Interactions ion-dipôle [107]

L'adsorption des colloïdes d'acide abiétique sur la résine IRA67 semble se faire en surface uniquement. En effet, la courbe de cinétique présentée à la figure 4.24 ne comporte pas la section de diffusion intraparticulaire caractéristique à l'adsorption du PGA sur la résine. Cette courbe était plutôt bien décrite par une cinétique de premier ordre (voir tableau 4.20 pour les paramètres), qui représente une adsorption en surface. Les colloïdes d'acide abiétique, dont la taille est d'environ 130 nm, ne pouvaient donc pas diffuser dans les pores de la résine.

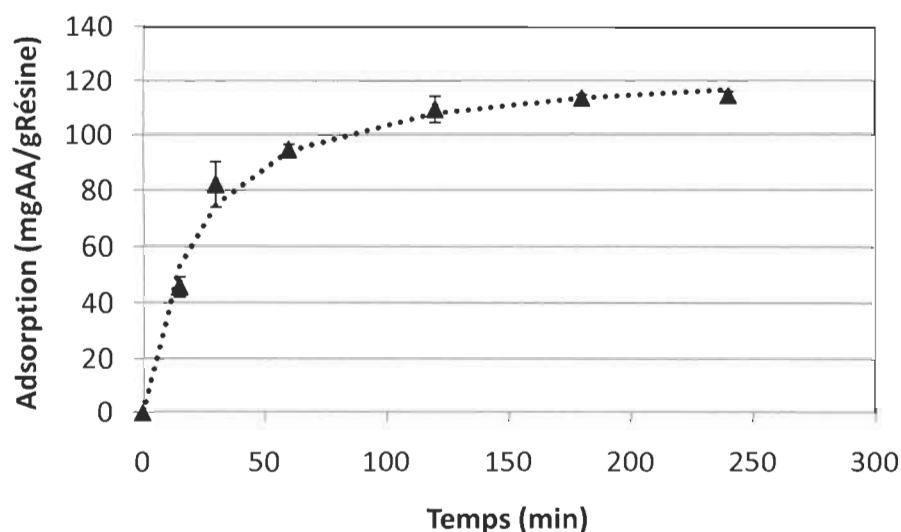


Figure 4.24 Cinétique d'adsorption de l'acide abiétique sur la résine IRA67. pH 5,5, 0,01 M NaCl, 40°C, 200 ppm AA.

Tableau 4.20 Paramètres des modèles de cinétiques – Acide abiétique sur IRA67

Modèle	SCR	REQM	Paramètres	
1 ^{er} ordre	89,78	4,24	$q_e = 112,38$	$k_1 = 3,77 \text{ E-}2$
2 ^e ordre	113,42	4,76	$q_e = 127$	$k_2 = 3,78\text{E-}4$
Weber-Morris	1684,48	18,35	$C = 3,06$	$k_i = 7,16$

Nota : Unités : q_e (mg/g), k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), C ($\text{min}^{0,5}$), k_i ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$)

Les essais réalisés ont aussi démontré que l'adsorption des colloïdes d'acide abiétique dépendait de la température (voir figure 4.25). Alors que l'adsorption était presque nulle à 25°C, elle s'élevait à 51 ± 5 mgAA/g à 40°C et 55°C. Ce résultat concorde avec ceux de Hassler [108], qui a constaté que des particules de poix produites à partir d'huile de pin ne provoquent aucun dépôt à pH 8 et à 25°C. La formation de dépôts augmente ensuite avec la température jusqu'à atteindre un maximum à 60°C, puis diminue.

L'auteur a suggéré que cela est dû aux variations de viscosité des particules de poix avec la température.

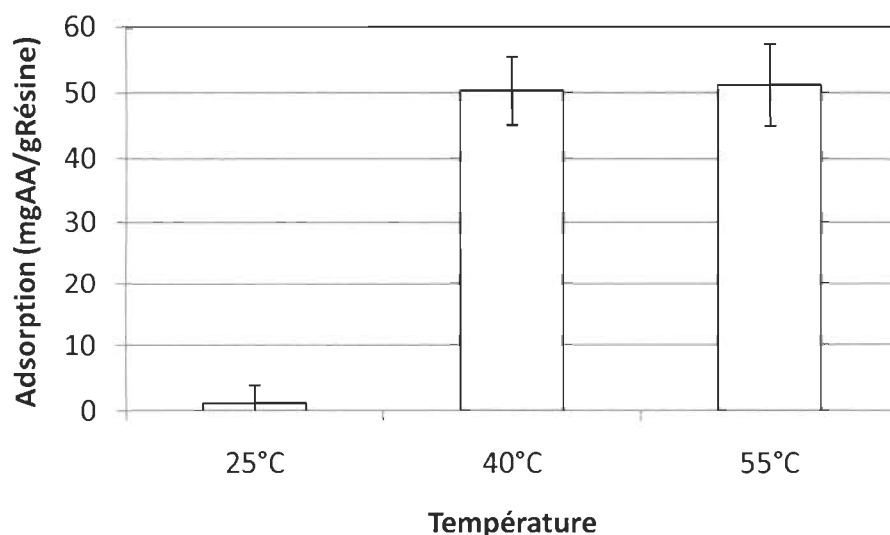


Figure 4.25 Hausse de l'adsorption d'acide abiétique sur la résine IRA67 avec la température. pH 7, 0,01 M NaCl, 200 ppm AA, 15 minutes.

L'effet de la viscosité sur les dépôts se fait sentir de deux façons [79]. Tout d'abord, une température élevée, correspondant à une faible viscosité des colloïdes, favorise la formation de dépôts en augmentant l'agrégation des molécules, conformément à l'équation de Smoluchovski (Équation 4.1). D'un autre côté, une faible viscosité augmente les chances que le dépôt de poix se détache, car il est plus facilement entraîné par l'écoulement du fluide environnant. Il y a donc une viscosité à laquelle la formation de dépôts est maximale. Comme les acides résiniques ont une viscosité élevée, plus une particule de poix en contient, plus élevée est sa viscosité [22]. La viscosité des colloïdes d'acide abiétique pur était donc plus élevée que celle des particules utilisées dans l'étude de Hassler. Par conséquent, la température correspondant au maximum de dépôts devait être inférieure à 60°C. Il est donc probable qu'à 55°C, l'effet de la viscosité était moins favorable qu'à 40°C. Par contre, tout comme pour le PGA, l'adsorption a probablement pu être améliorée par une meilleure diffusion dans la phase externe à 55°C qu'à 40°C.

4.5 Comparaison des adsorbants

En comparant les figures 4.7 et 4.16, on voit que pour un même groupement fonctionnel, la surface souple de la résine est beaucoup plus efficace que la surface rigide de la silice, malgré les tailles de pores similaires. En effet, la Sil-Amine-1 atteint un plateau à $14,5 \pm 3$ mgPGA/g, alors que la IRA67 peut adsorber $90 \pm 1,5$ mgPGA/g après 250 minutes. La résine IRA67 adsorbe l'équivalent de la capacité maximale de la Sil-Amine-1 après seulement 10 minutes de contact avec la solution. Ce résultat est d'autant plus probant que la Sil-Amine-1 est beaucoup plus petite que la résine (40-63 μm et 0,5 mm de diamètre respectivement). En prenant en compte leur densité différente, cela signifie que, pour une même masse, la Sil-Amine-1 possédait une surface externe environ 10 fois plus grande que la IRA67. La capacité d'une résine souple de permettre une diffusion dans ses pores est donc d'une importance capitale pour son efficacité.

En comparant les figures 4.7 et 4.14, on voit que la résine Dowex MSA, étant plus rigide, n'a pas cet avantage sur la Sil-Amine-4, qui contient aussi des groupements amine quaternaire. En effet, l'avantage des macropores de la résine n'est apparent que pour des temps de contact très longs, soit à partir de 240 minutes. Pour des temps inférieurs, la surface externe plus élevée de la silice lui permet d'adsorber plus efficacement le PGA que la résine.

À titre de résumé, la figure 4.26 représente les capacités d'enlèvement des différents adsorbants testés pour une concentration initiale en PGA de 200 ppm, un pH de 5,5, une concentration en NaCl de 0,01 M et une température de 40°C. Il est à noter que les valeurs pour la silice ont été calculées à partir de la modélisation présentée au tableau 4.5. Les adsorbants les plus intéressants sont la Sil-Amine-4 et la Sil-Amine-1, qui adsorbent respectivement 24 % et 20 % du PGA après 120 minutes de contact, ainsi que la résine IRA67, qui après seulement 15 minutes, permet de retirer 10,5 % du contaminant.

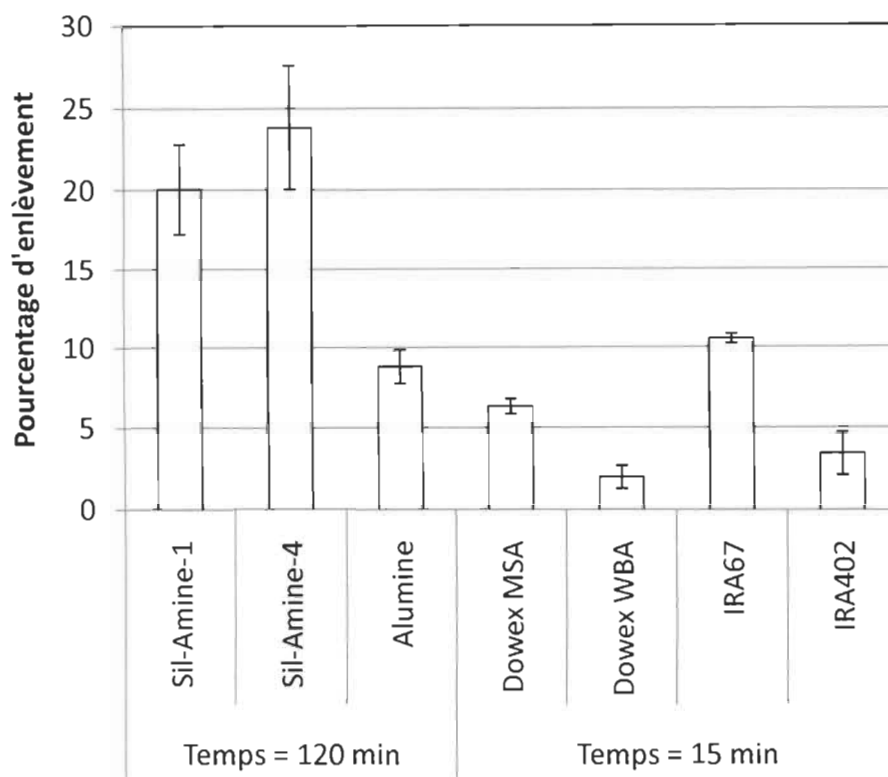


Figure 4.26 Comparaison des capacités d'enlèvement des différents adsorbants. pH 5,5, 0,01 M NaCl, 40°C, 200 ppm PGA.

Quant au pourcentage d'enlèvement de l'acide abiétique, il se situe, dans les mêmes conditions, à $35 \% \pm 3$ après 15 minutes de contact avec la résine IRA67. La résine Dowex MSA avait quant à elle une capacité d'enlèvement de 0 %.

La comparaison des adsorbants en mg/g ne prend cependant pas en compte un élément important de l'adsorption : la surface disponible. En effet, les adsorbants n'ayant pas tous la même taille ni la même masse volumique, la surface externe disponible à l'adsorption n'était pas la même pour tous les essais. Dans le tableau 4.21, on voit que les particules plus petites bénéficiaient de plus de surface externe.

Tableau 4.21 Surface spécifique externe des adsorbants

Adsorbant	Diamètre moyen (μm)	Masse volumique de la particule (g/cm^3)	Surface spécifique externe ¹ ($\times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{g}$)
Sil-Amine-1	51,5	1,18 ²	98,7
Sil-Amine-4	51,5	1,14 ³	103
Alumine	100	2,11 ⁴	28,4
IRA67	625	1,06	9,06
IRA402	675	1,06	8,39
Dowex MSA	640	1,06	8,84
Dowex WBA	525	1,04	11,0

¹ Surface d'une sphère lisse de même diamètre moyen que la particule

² Calculé à partir d'un volume poreux de $0,3928 \text{ cm}^3/\text{g}$

² Calculé à partir d'un volume poreux de $0,4256 \text{ cm}^3/\text{g}$

³ Calculé à partir d'un volume poreux de $0,225 \text{ cm}^3/\text{g}$ [109]

De plus, pour une même masse et une même taille, des particules dont la masse volumique est plus faible occupent un plus grand volume, donc ont une plus grande surface externe. La masse volumique de la particule dépend directement du volume poreux; plus la particule contient de pores, moins sa densité est élevée. La quantité de groupements greffés sur les silices a aussi une certaine influence sur la densité de la particule. Par contre, comme plus de 90 % du squelette des silices modifiées est formé de silice, la différence de densité entre le groupement fonctionnel et la silice a été négligée dans les calculs et une erreur de 10 % a été ajoutée. Il est à noter que ces données correspondent à la surface d'une sphère lisse de même diamètre moyen que la particule. La surface additionnelle procurée par les pores et les défauts de surface n'est pas considérée, car celle-ci ne dépend pas de la taille, ni de la masse volumique.

Afin de prendre en compte les différences de surface spécifique externe, les valeurs d'adsorption ont été exprimées en mgPGA/m^2 plutôt qu'en mgPGA/g (voir Figure 4.27).

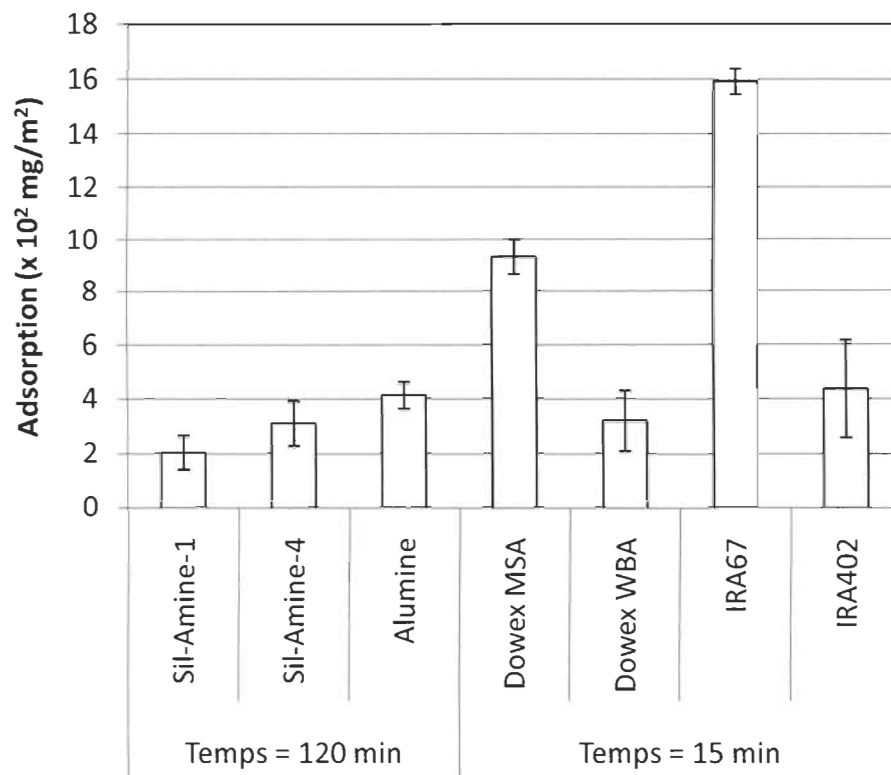


Figure 4.27 Comparaison des capacités d'enlèvement des différents adsorbants en mgPGA/m^2 . pH 5,5, 0,01M NaCl, 40°C, 200 ppm PGA.

On peut constater que les deux adsorbants les plus efficaces étaient les résines IRA67 et Dowex MSA. Ce sont ces deux résines qui adsorbent le plus de PGA par unité de surface externe, après seulement 15 minutes de contact avec la solution. Cela est dû à la capacité du PGA de pénétrer dans les pores de ces deux adsorbants. La présence de pores augmente donc la surface réelle disponible par unité de surface externe, ce qui n'est pas le cas pour les silices ou l'alumine.

Conclusion

L'étude de l'adsorption de contaminants modèles sur plusieurs adsorbants a permis de cibler les caractéristiques à rechercher chez ces derniers. D'importantes informations sur la porosité, la matrice et les groupements fonctionnels les plus efficaces vont ainsi pouvoir orienter la création future d'un adsorbant à cœur dense recouvert d'un film poreux.

Tout d'abord, la taille des contaminants a un impact important sur leur adsorption. Le PGA, représentant les matières dissoutes, avait une taille d'environ 10 nm. Il ne pouvait donc pas pénétrer dans les pores des silices modifiées et de l'alumine. Par contre, il pouvait diffuser dans les résines macroporeuses et microporeuses. Quant aux colloïdes d'acide abiétique, dont la taille était d'environ 130 nm à pH 5,5, ils ne pouvaient pas diffuser dans les pores. Cela signifie que la porosité de l'adsorbant avait un impact important sur l'adsorption des matières dissoutes, mais était sans conséquence pour l'adsorption des matières colloïdales.

L'efficacité de la diffusion du PGA dans les pores dépendait de la taille de ceux-ci. En effet, pour un polymère rigide tel le styrène-divinylbenzène, des pores de grande taille amélioraient le transport des molécules et permettaient ainsi une plus grande adsorption. Par contre, une résine ayant une matrice souple d'acrylique était encore plus efficace pour adsorber le PGA, malgré sa microporosité. La souplesse de la matrice semble donc être un des facteurs les plus importants dans l'adsorption. Les matrices inorganiques étant particulièrement rigides, elles devraient donc contenir des pores de très grande taille pour être plus efficaces. De plus, ces matrices subissaient une érosion lors de l'agitation, ce qui provoquait une perte des groupements fonctionnels avec le temps. Ces groupements pouvaient être perdus par une dissolution accélérée par l'érosion ou par la formation de particules inférieures à 5 μm , qui n'étaient pas retirées par la filtration.

La taille des pores avait une influence sur le mode de diffusion du contaminant, donc sur son adsorption. Alors que l'on retrouvait une diffusion de surface et un transfert par capillarité dans la résine de type gel, le transport dans la résine macroporeuse se faisait plutôt par diffusion normale ou de Knudsen. La résine microporeuse bénéficiait ainsi d'un mode de diffusion plus rapide (de surface) ainsi que d'un mode de transport amenant une forme d'interactions adsorbat-adsorbat (capillarité).

Les groupements fonctionnels modifiant la matrice influençaient aussi l'adsorption des contaminants modèles. Par contre, l'efficacité de l'un ou l'autre des groupements étudiés dépendait des conditions expérimentales, telles que le pH, la concentration en NaCl et la température. Les deux contaminants étudiés avaient une charge anionique, qui était de plus en plus élevée avec l'augmentation du pH, en raison de l'ionisation des groupements carboxyles. Donc, dans des conditions favorisant les interactions ioniques (concentration en sel basse et pH élevé), les groupements fonctionnels adsorbant selon ce mécanisme étaient les plus efficaces, par exemple le groupement ammonium. Par contre, dans les cas où les conditions favorisaient la formation de liens H (concentration en sel élevée et pH bas), le groupement amine primaire et l'alumine, fonctionnant selon ce mécanisme, pouvaient adsorber plus de PGA. Les groupements fonctionnels semblaient moins importants pour l'adsorption de l'acide abiétique. En effet, dans des conditions favorisant les interactions ioniques, la résine Dowex MSA, contenant un groupement ammonium, était inefficace. Par contre, la résine IRA67, dont la matrice d'acrylique est molle et plus facilement déformable, était très efficace pour adsorber l'acide abiétique, en raison de sa plus grande surface de contact avec l'adsorbat. L'adhésion, ou « tackiness », est donc un facteur important dans l'adsorption des colloïdes d'acide abiétique.

Les températures dans l'industrie tendent à être assez élevées, tournant autour de 50°C. Or, des températures élevées nuisent aux interactions électrostatiques (ioniques, liens H...), car ces dernières sont exothermiques. Par contre, la température influençait aussi favorablement la diffusion, permettant dans presque tous les cas de pallier cet inconvénient. Dans les cas où la diffusion était un facteur important dans l'adsorption, c'est-à-dire sur les résines IRA67 et Dowex MSA, la température était d'ailleurs

l'unique paramètre ayant une influence significative. En effet, une hausse de la température augmentait la diffusion normale ou de Knudsen, mais avait peu d'impact sur la diffusion de surface. Pour ce qui est de l'adsorption des colloïdes d'acide abiétique, elle était quasi-nulle à 25°C et était donc influencée favorablement par une hausse de la température, au moins jusqu'à 55°C.

Bien que ces travaux aient répondu à plusieurs questions, d'autres restent en suspens et pourraient être investiguées dans le futur. Par exemple, les interactions entre les différents contaminants sur l'adsorbant restent à vérifier. Il est possible que les contaminants soient en compétition sur l'adsorbant. Il est aussi possible qu'on remarque une certaine adsorption coopérative entre les différents adsorbats. De plus, l'adsorption à très basse concentration (< 25 ppm) pourrait différer de celle à haute concentration, car on y retrouverait peu de phénomènes d'adsorption coopérative. Finalement, des essais en lit garni fourniraient des informations supplémentaires sur le comportement des adsorbants lorsqu'ils sont utilisés en continu.

Bibliographie

- 1 Statistique Canada. 2005. Industrial water use. Catalogue no. 16-401-X.
- 2 American Forest & Paper Association, Agenda 2020 Technology Alliance. Forest Production Industry Technology Roadmap, [En ligne]. http://www.agenda2020.org/PDF/FPI_Roadmap%20Final_Aug2006.pdf (Page consultée le 2 novembre 2009)
- 3 Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs. Bilan annuel de conformité environnementale 2007, Secteur des pâtes et papiers, [En ligne]. http://www.mddep.gouv.qc.ca/milieu_ind/bilans/pates07/bilan07.pdf (Page consultée le 2 novembre 2009)
- 4 Wohlgemuth, G., Mannisto, E. et H. Mannisto. 1996. Who can afford to save water ? 1996 TAPPI Minimum Effluent Mills Symposium Proceedings, p.141-149.
- 5 Environnement Canada. 2003. Évaluation nationale des données des études de suivi des effets sur l'environnement des fabriques de pâtes et papiers : Sommaire du rapport. Institut national de la recherche sur les eaux, Ontario.
- 6 Registre environnemental de la LCPE – règlements, [En ligne]. <http://www.ec.gc.ca/RegistreLCPE/regulations/default.cfm> (Page consultée le 2 novembre 2009)
- 7 Environnement Canada. 2004. Threats to Water Availability in Canada. NWRI Scientific Assessment Report Series No. 3, National Water Research Institute, Burlington, Ontario.

- 8 Smook, G.A. 2002. *Handbook for Pulp & Paper Technologists*, 3e édition. Vancouver : Angus Wilde Publications Inc.
- 9 Zippel, F. 2001. *Water management in paper mills*. Heidenheim.
- 10 Bryant, P.S., Woitkovich, C.P. et E.W. Malcolm. 1996. Pulp and paper mill water use in North America. 1996 TAPPI Environmental Conference Proceedings, p.451-460.
- 11 Observatoire du Saint-Laurent. Thermosalinographes en route, [En ligne]. <http://www.osl.gc.ca/tsg/index.html> (Page consultée le 2 novembre 2009)
- 12 Jour, P., Wackerberg, E. et S. Wallin. 1992. The Generation, Identification and Treatability of COD from CTMP Production. TAPPI Pulping Conference Proceedings, p.1161-1166.
- 13 Zhang, X., Beatson, R.P., Cai, Y.J. et J.N. Saddler. 1999. « *Accumulation of Specific Dissolved and Colloidal Substances During White Water Recycling Affects Paper Properties* ». *J. Pulp Pap. Sci.*, Vol. 25, no. 6, p.206-210.
- 14 Gratton, R. et P. Pruszyński. 2003. Potential Incompatibilities in Application of Chemical Additives in Papermaking. What May Go Wrong... ?. PAPTAC Conference Meeting, Montréal.
- 15 Barnett, J. et L. Grier. 1996. « *Mill Closure Forces Focus on Fines Retention, Foam Control* ». *Pulp and Paper*, Vol. 70, no. 4, p.89-95.
- 16 Sithole, B.B. et L. Allen. 2000. The effects of wood extractives on system closure. TAPPSA Conference, Durban, Afrique du Sud.
- 17 Coulombe, G., Huot, J., Arsenault, J., Bauce, É., Bernard, J.-T., Bouchard, A., Liboiron, M.A. et G. Szaraz. 2005. Rapport de la Commission d'étude sur la

gestion de la forêt publique québécoise [En ligne]. <http://www.commission-foret.qc.ca/rapportfinal.htm> (Page consultée le 2 novembre 2009)

- 18 Yang, R.T. 2003. « *Adsorbents : Fundamentals and applications* ». Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons.
- 19 El Shafei, G.M.S. 2000. Silica Surface Chemical Properties. Eugene Papirer. *Adsorption at Silica Surfaces*. New York : Marcel Decker Inc.
- 20 Holmbom, B. et A. Sundberg. 2002. Dissolved and colloidal contaminants accumulating in the wet end. Pira International Scientific & Technical Advances in Wet End Chemistry, Vienna, Austria.
- 21 Nurmi. M., Westerholm, M. et D. Eklund. 2004. « *Factors Influencing Flocculation of Dissolved and Colloidal Substances in a Thermomechanical Pulp Water* ». J. Pulp Pap. Sci., Vol. 30, no. 2, p.41-44.
- 22 Qin, M., Hannukseal, T. et B. Holmbom. 2003. « *Physico-chemical characterization of TMP resin and related model mixtures* ». Colloids Surf., A, Vol. 221, no. 1-3, p.243-254.
- 23 Donat, V., van de Ven, T.G.M, et J. Paris. 2003. « *Distribution of Dissolved and Colloidal Substances in the Forming and Press Sections of a Paper Machine* ». J. Pulp Pap. Sci., Vol. 29, no. 9, p.292-296.
- 24 Rundolf, M., Sjolund, A.K., Strom, H., Asell, I. 2000. « *The Effect of Dissolved and Colloidal Substances Released from TMP on the Properties of TMP Fines* ». Nordic Pulp Paper Res. J., Vol. 15, no. 4, p.256-265.
- 25 Lacorte, S., Latorre, A., Barcelo, D., Rigol, A., Malmqvist, A. et T. Welander. 2003. « *Organic compounds in paper-mill process waters and effluents* », TrAC, Trends Anal. Chem., Vol. 22, no. 10, p.725-737.

- 26 McFarlane, P.N. et T.A. Clark. 1988. « *Metabolism of resin acids in anaerobic systems* ». Water Sci. Technol., Vol. 20, no. 11, p.273-276.
- 27 Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs. Bilan annuel de conformité environnementale – Secteur des pâtes et papiers – 2006, [En ligne]. http://www.mddep.gouv.qc.ca/milieu_ind/bilans/pates_06/bilan06.pdf (Page consultée le 2 novembre 2009)
- 28 Thornton, J.W. 1994. « *Enzymatic degradation of polygalacturonic acids released from mechanical pulp during peroxide bleaching* ». Tappi J., Vol. 77, no. 3, p.161-167.
- 29 Guyard, A., Daneault, C. et B. Chabot. 2006. « *Use of modified silica nanoparticle for fixation and elimination of colloidal and dissolved substances from white water* ». Pulp and Paper Research Journal, Vol. 21, no. 5, p.620-628.
- 30 Sundberg, K.E., Sundberg, A.C., Thornton, J.W. et B.R. Holmbom. 1998. « *Pectic acids in the production of wood-containing paper* ». Tappi J., Vol. 81, no. 7, p.131-136.
- 31 Hubbe, M.A. 2007. « *Water and papermaking 2. White water components* ». Paper technology, Vol. 48, no. 3, p.31-40.
- 32 McLean, D.S., Vercoe, D., Stack, K.R. et D. Richardson. 2005. « *The colloidal pK_a of lipophilic extractives commonly found in Pinus radiata* ». Appita Journal, Vol.58, no. 5, p.362-366.
- 33 Ravjnak, D., Zule, J. et A. Moze. 2003. « *Removal of detrimental substances from papermaking process waters by the use of fixing agents* ». Acta Chim. Slov., Vol. 50, no. 1, p.149-158.

- 34 Assalin, M.R., Rosa, M.A. et N. Duran. 2004. « *Remediation of Kraft Effluent by Ozonation : Effect of Applied Ozone Concentration and Initial pH* ». Ozone: Sci. Eng., Vol. 26, no. 3, p.317-322.
- 35 Laari, A., Korhonen, S., Kallas, J. et T. Tuhkanen. 2000. « *Selective removal of lipophilic wood extractives from paper mill water circulations by ozonation* ». Ozone : Sci. Eng., Vol. 22, no. 6, p. 585-605.
- 36 Latorre, A., Malmqvist, A., Lacorte, S., Welander, T. et D. Barcelo. 2007. « *Evaluation of the treatment efficiencies of paper mill whitewaters in terms of organic composition and toxicity* ». Environ. Pollut., Vol. 147, no. 3, p.648-655.
- 37 DePinho, M.N., Minhalma, M., Rosa, M.J. et F. Taborda. 2000. « *Integration of Flotation/ultrafiltration for Treatment of Bleached Pulp Effluent* ». Pulp and Paper Canada, Vol. 104, no. 4, p.50-54.
- 38 Ben. Y., Dorris, G., Hill, G. et J. Allen. 2003. « *Effluents : Contaminant removal from deinking process waters, Part I : Mill benchmarking* ». Pulp and paper Canada, Vol. 104, no. 1, p.42-48.
- 39 Pizzichini, M., Russo, C., et C. Di Meo. 2005. « *Purification of pulp and paper wastewater with membrane technology, for water reuse in a closed loop* ». Desalination, Vol. 178, no. 1-3, p.351-359.
- 40 Environnement Canada, Section Éco-innovation technologique. Démonstration d'une technologie d'ultrafiltration dans le domaine des pâtes et papiers, [En ligne]. http://www.slv2000.qc.ca/bibliotheque/centre_docum/fiches_technologiques/pdf/darveau_pdf.pdf (Page consultée le 2 novembre 2009)
- 41 Sierka, R.A., Folster, H.G. et J.J. Avenell. 1994. The treatment of whitewaters by adsorption and membrane techniques. TAPPI International Environmental Conference Proceedings, p.249-255.

- 42 Elliott, A. et T. Mahmood. 2007. « *Whitewater (WW) quality and treatment options for closing value added WW loops* ». Pulp and Paper Canada, Vol. 108, no. 11, p.T166-T171.
- 43 Thompson, G., Swain, J., Kay, M. et C.F. Forster. 2001. « *The treatment of pulp and paper mill effluents : a review* ». Bioresour. Technol., Vol. 77, no. 3, p.161-167.
- 44 Zender, J.A., Stuthridge, T.R., Lagden, A.G., Wilkins, A.L., Mackie, K.L. et P.N. Macfarlane. 1994. « *Removal and transformation of resin acids during secondary treatment at a New Zealand bleached Kraft pulp and paper mill* ». Water Sci. Technol., Vol. 29, no. 5-6, p.105-121.
- 45 Pokhrel, D. et T. Vraraghavan. 2004. « *Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review* ». Sci. Total Environ., Vol. 333, no. 1-3, p.37-58.
- 46 Koster, I.W. 1984. « *Abatement of long-chain fatty acid inhibition of methanogenesis by calcium addition* ». Biol. Wastes, Vol. 22, no. 4, p.295-301.
- 47 Hall, E.R. et S.F. Liver. 1996. « *Interactions of resin acids with anaerobic and aerobic biomass – I. Degradation by non-acclimated inocula* ». Water Res., Vol. 30, no. 3, p.663-671.
- 48 Saddler, J.N., Zhang, X., Beatson, R.P., Stebbing, D.W., Cai, Y. et J.J. Soong. 2001. *Enzymatic and Microbial Treatment of Concentrated and Recycled Pulp Mill Effluents*. Sustainable Forest Management Network, University of Alberta. Project Report 2001-21, 24 p.
- 49 Stebbing, D.W., Zhang, X., Soong, G., Mansfield, S.D. et J.N. Saddler. 2004. « *Fungal Enzyme Treatment of Newsprint Mill White Water : Impact on White Water and Paper Properties* ». Jour. Pulp Pap. Sci., Vol. 30, no. 1, p.3-8.

- 50 Dubé, É., Shareck, F., Hurtubise, Y., Beauregard, M. et C. Daneault. 2009. Enzyme-based approaches for pitch control in thermomechanical pulping of softwood and pitch removal in process water. PAPTAC 95th Annual Meeting, Montréal, Québec, Canada.
- 51 Arnarson, T.S. et R.G. Keil. 2000. « *Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite* ». Mar. Chem., Vol. 71, no. 3-4, p.309-320.
- 52 Calvet, R. 1989. « *Adsorption of Organic Chemicals in Soils* ». Environ. Health. Perspect., Vol. 83, no. 11, p.145-177.
- 53 Rosen, M.J. 1972. « *The relationship of structure to properties in surfactants* ». J. Am. Oil Chem. Soc., Vol. 49, no. 5, p.293-297.
- 54 Hinz, C. 2001. « *Description of sorption data with isotherm equations* ». Geoderma, Vol. 99, no. 3-4, p.225-243.
- 55 Langmuir, I. 1918. « *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum* ». J. Am. Chem. Soc., Vol. 40, no. 9, p.1361-1403.
- 56 Sips, R. 1948. « *On the structure of a catalyst surface* ». J. Chem. Phys., Vol. 16, no. 5, p.490-495.
- 57 Redlich, O. et D.L. Peterson. 1959. « *A Useful Adsorption Isotherm* ». J. Phys. Chem., Vol. 63, no. 6, p.1024.
- 58 Tóth, J. 1995. « *Uniform interpretation of gas/solid adsorption* ». Adv. Colloid Interface Sci., Vol. 55, no. 3, p.1-239.
- 59 Weber, W.J. et J.C. Morris. 1963. « *Kinetics of adsorption on carbon from solution* ». J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng., Vol. 89, p.31-59.

- 60 Shawwa, A.R., Smith, D.W. et D.C. Sego. « *Color and chlorinated organics removal from pulp wastewater using activated petroleum coke* ». Water Res., Vol. 35, no. 3, p.745-749.
- 61 Plueddemann, E.P. 1992. « *Silane coupling agents* ». New York : Plenum Press.
- 62 Wight, A.P., et M.E. Davis. 2002. « *Design and Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Catalysts* ». Chem. Rev., Vol. 102, no.10, p.3589-3614.
- 63 Balladur, V., Theretz, A. et B. Mandrand. 1997. « *Determination of the Main Forces Driving DNA Oligonucleotide Adsorption onto Aminated Silica Wafers* ». J. Colloid Interface Sci., Vol. 194, no. 2, p.408-418.
- 64 Donia, A.M., Atia, A.A., Al-amrani, W.A. et A.M. El-Nahas. 2009. « *Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behaviour from aqueous solutions by amine modified silica* ». J. Hazard. Mater., Vol. 161, no. 2-3, p.1544-1550.
- 65 Mao, Y. et B.M. Fung. 1997. « *A Study of the Adsorption of Acrylic Acid and Maleic Acid from Aqueous Solutions onto Alumina* ». J. Colloid Interface Sci., Vol. 191, no. 1, p.216-221.
- 66 Das, R.J., Sahu, O.P., Borthaku, P.C. et S. Mahiuddin. 2004. « *Kinetics and adsorption behaviour of salicylate on α -alumina in aqueous medium* ». Colloids Surf., A, Vol. 237, no.1-3, p.23-31.
- 67 Luca, C., Vlad, C.D. et I. Bunia. 2009. « *Trends in weak base anion exchangers resins* ». Rev. Roum. Chim., Vol. 54, no. 2, p.107-117.
- 68 Ruixia, W., Jilong, C., Lianlong, C., Zheng-hao, F., Aimin, L. et Z. Quanxing. 2004. « *Study of adsorption of lipoic acid on three types of resin* ». React. Funct. Polym., Vol. 59, no. 3, p.243-252.

- 69 Bowen, W.R., Pan, L.-C. et A.O. Sharif. 1998. « *Predicting equilibrium constants for ion exchange of proteins – a colloid science approach* ». Colloids Surf., A, Vol. 143, no.1, p.117-131.
- 70 Liu, C.-H., Wu, J.-S., Chiu, H.-C., Suen, S.-Y. et K. H. Chu. 2007. « *Removal of anionic reactive dyes from water using anion exchange membranes as adsorbers* ». Water Res., Vol. 41, no. 7, p.1491-1500.
- 71 Malvern Instruments. 2004. Zetasizer Nanoseries User Manual. Issue 1.1.
- 72 Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. 2007. Détermination du carbone inorganique dissous, du carbone organique dissous et du carbone organique total : méthode par détection infrarouge. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec. MA. 300 – C 1.0.
- 73 Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. 2009. Détermination de la turbidité dans l'eau : méthode néphélométrique. Ministère de l'Environnement, du Développement durable et des Parcs du Québec. 10p. MA. 103 – Tur. 1.0, Rév. 4.
- 74 Yapo, B.M., Lerouge, P., Thibault, J.-F. et M.-C. Ralet. 2007. « *Pectins from citrus peel cell walls contain homogalacturonans homogenous with respect to molar mass, rhamnogalacturonan I and rhamnogalacturonan II* ». Carbohydr. Polym., Vol. 69, no. 3, p.426-435.
- 75 Saarimma, V.J., Pranovich, A.V., Sundberg, A.C. et B.J. Holmbom. 2007. « *Isolation of pectic acids from bleached TMP water and aggregation of model and TMP pectic acids by calcium* ». BioResources, Vol. 2, no. 4, p.638-651.
- 76 Lima, A.M.F., Soldi, V. et R. Borsali. 2009. « *Dynamic Light Scattering and Viscosimetry of Aqueous Solutions of Pectin, Sodium Alginate and their Mixtures* :

- Effects of Added Salt, Concentration, Counterions, Temperature and Chelating Agent* ». J. Braz. Chem. Soc., Vol.0, no.0, p.1-10.
- 77 Rinaudo, M. 2009. « *Polyelectrolyte properties of a plant and animal polysaccharide* ». Struct. Chem., Vol. 20, no. 2, p.277-289.
- 78 Allen, L.H. 1975. « *Pitch in wood pulps* ». Pulp Pap. Can., Vol. 76, no. 5, p.T139-T146.
- 79 Back. E.L. 2000. « *Resin in Suspensions and Mechanisms of Its Deposition* ». Dans : Pitch Control, Wood Resin and Deresination. Éditeurs : Back. E.L. et L.H. Allen, Atlanta : Tappi Press.
- 80 Nylund, J., Sundberg, A. et K. Sundberg. 2007. « *Dissolved and colloidal substances from a mechanical suspension – Interactions influencing the sterical stability* ». Colloids Surf. A, Vol. 301, no. 2, p.335-340.
- 81 Richardson, D.E., Mosbye, J.E. et M. Grubb. 2005. Wood extractives : Is colloidal thermal stability a suitable measure of pitch deposition potential ? 59th Appita Annual Conference Proceedings, p.131-135.
- 82 Finette, G.M.S., Mao, Q.-M. et M.T.W. Hearn. 1997. « *Comparative studies on the isothermal characteristics of proteins adsorbed under batch equilibrium conditions to ion-exchange immobilised metal ion affinity and dye affinity matrices with different ionic strength and temperature conditions* ». J. Chromatogr., A, Vol. 763, no. 1-2, p.71-90.
- 83 Özcan, A., Öncü, E.M. et S. Özcan. 2006. « *Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite* ». J. Hazard. Mater., Vol. 277, no. 1-3, p.90-97.

- 84 Schwarz, S., Buchhammer, H.-M., Lunkwitz, K. et H.-J. Jacobasch. 1998. « *Polyelectrolyte adsorption on charged surfaces : study by electrokinetic measurements* ». Colloids Surf., A, Vol. 140, no. 1-3, p.377-384.
- 85 Mori, O. et T. Imae. 1997. « *AFM investigation of the adsorption process of bovine serum albumin on mica* ». Colloids Surf., B, Vol. 9, no.1-2, p.31-36.
- 86 Van de Steeg, H.G.M., Stuart, M.A.C., De Keizer, A. et B.H. Bijsterbosch. 1992. « *Polyelectrolyte adsorption : a subtle balance of forces* ». Langmuir, Vol. 8, no. 10, p.2538-2546.
- 87 Etienne, M. et A. Walcarius. 2003. « *Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium* ». Talanta, Vol. 59, no. 6, p.1173-1188.
- 88 Unger, K.K. 1979. « *Porous silica : its properties and use as support in column liquid chromatography* ». J. Chromatogr. Library, no. 16.
- 89 Marshall, W.L. et J.M. Warakomski. 1980. « *Amorphous silica solubilities – II. Effect of aqueous salt solutions at 25°C* ». Cosmochim. Acta, Vol. 44, no. 7, p.915-917,919-924.
- 90 Yokoi, T., Yoshitake, H. et T. Tatsumi. 2004. « *Synthesis of amino-functionalized MCM-41 via direct co-condensation and post-synthesis grafting methods using mono-, di- and tri-amino-organoalkoxysilanes* ». J. Mater. Chem., Vol. 14, no. 6., p.951-957.
- 91 Sah, A., Castricum, H.L., Blik, A., Blank, D.H.A. et J.E. tehn Elshof. 2004. « *Hydrophobic modification of γ -alumina membranes with organochlorosilanes* ». J. Membr. Sci., Vol. 243, no.1-2, p.125-132.




- 92 Kirkland, J.J., Henderson, J.W., DeStefano, J.J., van Straten, M.A. et H.A. Claessens. 1997. « *Stability of silica-based, endcapped columns with pH 7 and 11 mobile phases for reversed-phase high-performance liquid chromatography* ». J. Chromatogr. A, Vol, 762, no. 1-2, p.97-112.
- 93 Diaz, J.V., Anthon, G.E. et D.M. Barrett. 2007. « *Nonenzymatic Degradation of Citrus Pectin and Pectate during Prolonged Heating : Effects of pH, Temperature, and Degree of Methyl Esterification* ». J. Agric. Food Chem., Vol. 55, no. 13, p.5131-5136.
- 94 Donaldson, F.P. et M.C. Nyman. 2006. « *Short-term interactions of aniline and benzidine with three soils in both natural and artificial matrices* ». Chemosphere, Vol. 65, no. 5, p.854-862.
- 95 Gamst, J., Moldrup. P., Rolston, D.E., Olesen, T., Scow, K. et T. Komatsu. 2003 « *Comparison of naphthalene diffusion and nonequilibrium adsorption-desorption experiments* ». Soil Sci. Soc. Am. J., Vol. 67, no.3, p.765-777.
- 96 Chabani, M. et A. Amrane. 2009. « *Equilibrium sorption isotherms for nitrate on resin Amberlite IRA 400* ». J. Hazard. Mater., Vol. 165, no. 1-3, p.27-33.
- 97 Aarden, F.B., Kerkhof, P.J.A.M. et A.J.J. van der Zanden. 1999. « *Capillary Transport in Adsorption from Liquid Phase on Activated Carbon* ». AIChE J., Vol. 45, no.2, p.268-275.
- 98 International Union of Pure and Applied Chemistry. Compendium of Chemical Terminology [En ligne]. <http://goldbook.iupac.org/index.html> (Page consultée le 2 novembre 2009).

- 99 Romh and Haas. 2008. Product Data Sheet : Amberlite IRA67 [En ligne]. http://www.rohmhaas.com/assets/attachments/business/ier/ier_for_industrial_water_treatment/amberlite_ira67/tds/amberlite_ira67.pdf (page consultée le 8 mars 2010).
- 100 Krishna, R. 1993. « *A unified approach to the modelling of intraparticle diffusion in adsorption processes* ». Gas Separation and Purification, Vol. 7, no. 2, p.91-104.
- 101 Li, P. et A.K. Sengupta. 2000. « *Intraparticle Diffusion during Selective Sorption of Trace Contaminants : The Effect of Gel versus Macroporous Morphology* ». Environ. Sci. Technol., Vol. 34, no. 24, p.5193-5200.
- 102 Andersson, K.I., Norgren, M. et M. Eriksson. 2009. « *Lignin removal from wastewater by adsorption* ». International Mechanical Pulping Conference Proceedings, p.280-285.
- 103 Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Kirchgraber, P.R., O'Byrne, A.L., Pasquale, L.R. et D.C. Piccirilli. 1986. « *Effects of Nonreversibility, Particle Concentration, and Ionic Strength on Heavy Metal Sorption* ». Environ. Sci. Technol., Vol. 20, No. 1, p.55-61.
- 104 Bhushan, B. 2003. « *Adhesion and stiction : Mechanisms, measurement techniques, and methods for reduction* ». J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 21, no. 6, p.2262-2296.
- 105 Murray, G., Stack., K., McLean, D.S., Shen, W. et G. Garnier. 2009. « *Dynamics of colloidal pitch adsorption at the solid-liquid interface by surface plasmon resonance* ». Colloids Surf., A, Vol. 341, no.1-3, p.127-133.




- 106 McLean, D., Stack, K. et D. Richardson. 2003. « *Wood pitch deposition versus composition* », 57th Appita Annual Conference and Exhibition Proceedings, p. 115-120.
- 107 Kanicky, J.R. et D.O. Shah. 2002. « *Effect of Degree, Type, and Position of Unsaturation on the pK_a of Long-Chain Fatty Acids* ». J. Colloid Interface Sci., Vol. 256, no. 1, p.201-207.
- 108 Hassler, T. 1988. « *Pitch deposition in papermaking and the function of pitch-control agents* ». Tappi J., Vol. 71, no.6, p.195-201.
- 109 Kim, Y.D. et D.J. Klingenberg. 1997. « *The nonlinear behavior of surfactant-activated electrorheological suspensions* ». Korean J. Chem. Eng., Vol. 14, no. 1, p.23-29.

Annexe I : Résultats des plans de screening




Adsorption Sil-Amine-1

Paramètre	Graphique t-Ratio	t-Ratio	p Individuel
Température		-0,31	0,7668
Csel		14,20	<,0001
pH		-6,46	0,0014




Adsorption Sil-Amine-4

Paramètre	Graphique t-Ratio	t-Ratio	p Individuel
Température		-5,43	0,0011
Csel		0,26	0,8026
pH		3,78	0,0059



Adsorption Alumine

Paramètre	Graphique t-Ratio	t-Ratio	p Individuel
Température		-2,67	0,0279
Csel		-1,25	0,2122
pH		-3,98	0,0060




Adsorption IRA67

Paramètre	Graphique t-Ratio	t-Ratio	p Individuel
Température		15,65	<,0001
Csel		-1,35	0,1719
pH		1,04	0,2850




Adsorption IRA402

Paramètre	Graphique t-Ratio	t-Ratio	p Individuel
Température		4,55	0,0024
Csel		-3,60	0,0077
pH		2,62	0,0244




Adsorption Dowex MSA

Paramètre	Graphique t-Ratio	t-Ratio	p Individuel
Température		12,51	<,0001
Csel		-0,95	0,3308
pH		1,69	0,1070

Adsorption Dowex WBA

Paramètre	Graphique t-Ratio	t-Ratio	p Individuel
Température		7,38	0,0006
Csel		-2,14	0,0490
pH		3,18	0,0147

Perte de groupements Sil-Amine-1

Paramètres	Graphique t-Ratio	t-Ratio	p Individuel
Température		24,81	<,0001
Csel		-7,95	0,0001
pH		6,18	0,0002

Perte de groupements Sil-Amine-4

Paramètres	Graphique t-Ratio	t-Ratio	p Individuel
Température		6,90	<,0001
Csel		-3,54	0,0025
pH		1,85	0,0705